

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Centre d'Orsay)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice DRIFFORD

PREMIÈRE THÈSE

Étude cristallographique et spectroscopique
des sites cristallins dans la structure «Spinelles»

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 juin 1967 devant la Commission d'examen

MM. H. CURIEN

Président

P. PERIO

J. MARGERIE

} Examineurs

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Centre d'Orsay)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Maurice DRIFFORD



PREMIÈRE THÈSE

Étude cristallographique et spectroscopique
des sites cristallins dans la structure «Spinelles»

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 juin 1967 devant la Commission d'examen

MM. H. CURIEN

Président

P. PERIO

J. MARGERIE

} Examinateurs

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Professeurs

Le Doyen
M. ZAMANSKY

MM. PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. RIGAUDY	T Chimie SPCN
GRASSE	T Evolution des fibres organisées	Mme CHAIX	T Chimie biologique	COLLONGUES	Chimie CPEM
PREVOST	T Chimie organique	HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	DUBERT	Biochimie
WYART	T Minéralogie & cristallographie	MM. PANNETIER	T Chimie générale I	NOZIERES	Physique générale
TEISSIER	T Zoologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	CADOT	Chimie organique
AUDIER	T Physique quantique & relativité	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	IVANOFF	Océanographie physique
MONNIER	T Physiologie générale	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	FRANÇOIS	Zoologie
PIVETEAU	T Paléontologie	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	TALBOT	Génie chimique
ROCARD	T Physique E.N.S.	COTTE	T Physique électricité	Mme NOUGAREDE	Botanique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC
LAFFITTE	T Chimie générale	LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	FURNET	Electricité générale
N.	T Géométrie supérieure	OLMER	T Énergétique générale	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
COULOMB	T Mécanique du globe	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	FURON	T Géologie SPCN
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN	BARCHIEWITZ	T Chimie physique	Mme GANS	T Génétique
MM. CHRETIEN	T Chimie minérale	BROSSEL	T Physique atomique	MM. GENEVES	T Biologie végétale CPEM
BOCQUET	T Zoologie	BUSEX	T Physiologie comparée	HUPE	T Pétrographie
KASTLER	T Physique E.N.S.	CAMUS	T Physiologie végétale	HOLLANDE	T Biologie générale
EPHROSSI	T Génétique	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	LIONS	T Analyse numérique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	POSSOMES	T Zoologie	MAITTE	T Chimie organique
LUCAS R.	Recherches physiques	PULLMANN	T Chimie quantique	NICOLAS	T Géologie appliquée
THOMAS	T Biologie cellulaire	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité	PANGEL	Biologie générale
MORAND	T Physique enseignement	VILLE	T Econométrie	RAVIER	T Pétrographie
SOLEILLET	T Physique CPEM	WILLEMART	T Chimie CPEM	MOREL F.	T Physiologie comparée
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	FREYMANN	T Recherches physiques	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
DRACH	T Zoologie	ROLLET	T Chimie minérale	ROUBINE	Electronique E.S.E.
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	Mlle JOSIE	T Chimie SPCN	SILBER	T Chimie CPEM
GALLIEN	T Embryologie	MM. CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes	UEBERSFELD	T Electronique
EICHORN	T Botanique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	HERVE	T Théories physiques
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	LUCAS G.	T Géologie	MM. PECKER-WIMEL	T Mathématiques
Mlle CAUCHON	T Chimie physique	ALLARD	T Chimie physique	MM. BALKANSKI	T Astrophysique
MM. THELLIER	T Physique du globe	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	LE CORRE	Physique M. P. C.
PONCIN	T Mécanique générale	BRICARD	T Météorologie	NATAF	T Electricité
DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	ECHALIER	T Physique nucléaire & radio-activité
QUELET	T Chimie organique	MM. JULIA	T Étude des molécules naturelles complexes	BARRAUD	Biologie animale CPEM
CAIGNARD	T Géophysique appliquée	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	DARS	T Chimie CPEM
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	Mlle QUINTIN	T Electrochimie	CAMEFORT	Géologie structurale & appliquée
CUVILLIER	T Microphysiologie	MM. MONOD	T Chimie du métabolisme	VICHNIEWSKY	T Botanique (agrégation)
JUNG	T Géologie	DE POSSEL	T Analyse numérique	SIGWALT	T Mécanique industrielle
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	CHARLOT	T Chimie analytique	BLAQUIERE	T Chimie SPCN
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	CHATELET	T Chimie CPEM	BARUCH	Electronique
VASSY	T Physique de l'atmosphère	MATTLER	T Physique SPCN	ARNOUS	Physique propédeutique
DESTOUCHES	T Théorie physique	BOUSSIERES	T Radiochimie	SLONIMSKI	T Physique théorique
AMIEL	T Chimie générale	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique	MALLIAVIN	Génétique
HOCART	T Minéralogie & cristallographie	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM	GAUDEMAR	T Mathématiques propédeutique
J.P. MATHEU	T Physique optique	SCHNELL	T Biologie végétale CPEM	BROUSSE	Chimie propédeutique
COUTEAUX	T Cytologie	STOLKOWSKI	T Botanique tropicale	ROSCHE	T Mécanique théorique
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	ACHER	T Physiologie générale	GUY	T Astronomie
FELDMANN	T Biologie végétale marine	BAUDOIN	T Chimie biologie	LAZARD	T Astrophysique
JOST	T Physiologie comparée	BEAUMONT	T Biologie animale CPEM	MOREL P.	Mathématiques MPC
PORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques	BLAMONT	T Biologie animale SPCN	ARSAC	Programmation
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	BOUREAU	T Géophysique ionosphère	LEFEBVRE	Chimie MPC
CHOUARD	T Physiologie végétale	CURIE D.	T Botanique	BOK	Physique propédeutique
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	DURAND DELGA	T Physique MGP	CHAPEVILLE	Biochimie
BRELOT	T Analyse supérieure	HELLER	T Géologie	BENOIT	Physique CPEM
NORMANT	T Synthèse organique	TORTRAT	T Physiologie végétale	RIO	Chimie CPEM
BENARD	T Chimie appliquée	CALLEUX	T Géologie SPCN	JAUSEIN	Géologie ENS
DUGUE	T Statistique mathématique	MAGNAN	T Physique électricité	PREVOST G.	Biologie végétale CPEM
SOULAIRAC	T Physiologie végétale appliquée	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
ULRICH	T Théories chimiques	Mlle FOURCROY	T Mécanique analytique & mécanique céleste	Mme NIENHUIS-COTTON	Biologie animale SPCN
KIRRMANN	T Botanique	Mme CHOQUET BRUHAT	T Physiologie générale	Mlle FICINI	Chimie CPEM
CHAEFAUD	T Application de l'analyse à la géométrie	Mlle VEIL	T Microbiologie	MM. LEQUEUX	Astronomie
Mlle LELONG	T Anatomie & histologie comparées	MM. LWOFF	T Mécanique physique & expérim.	COHEN TANNOUNI	Physique atomique
DEVILLERS	T Topologie algébrique	SIESTRUNCK	T Mécanique générale	TAVERNIER	Physique CPEM
EHRESMANN	T Physique SPCN	CABANNES	T Géographie physique & géologie dynamique	DURAND Michel	Physiologie
FRANCON	T Géographie physique, géologie dynamique	CAIRE	T Mécanique des fluides	PAUSAUD	Biologie animale CPEM
GLANGEAUD	T Mathématiques MGP	COMOLET	T Physique de l'exosphère	MM. CAGNAC	Physique agrégation
DOEUMENT	T Géographie mathématique de la physique	DELLOUE	T Biologie animale CPEM	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
PISTOT	T Géologie	HOUILLOIN	T Anthropologie	KRASNER	T Statistiques
ROCH	T Astrophysique	OLIVIER	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)	BENZECRI	Physique M.G.P.
SCHATZMANN	T Géologie générale	SAMUEL	T Mécanique céleste	VINH MAU	Physique CPEM
TERMIER	T Mathématiques générales	THIRY	T Physique SPCN	DUQUESNES	Physique CPEM
ZAMANSKY	T Physique M.G.P.	ABELES	T Thermodynamique	SCHUTZENBERGER	Programmation
LENNUIER	T Géologie appliquée	AMAT	T Géologie	THREMLLON	Chimie MPC
ROUTHIER	T Physique théorique	BOUOIN	T Biologie végétale & radio-activité	FAVARD	Chimie MPC
Mme TONNELAT	T Mathématiques M. P. C.	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Biologie végétale marine	BUVET	Chimie CPEM
MM. DIXMIER	T Electrotechnique	M. BOUGIS	T Villefranche s/Mer	AUTHIER	Physique MPC
SOUGHAY	T Chimie systémique			PICINBONO	Physique CPEM
AGRAIN				BONNEFILLE	Electrotechnique
BRUSSET				Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale

UNIVERSITÉ DE PARIS – FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs

MM. MANGENOT G.	T Biologie végétale	MM. BERGERARD J.	T Zoologie	Mme MARTY N.	Physique propédeutique
JACQUINOT P.	T Optique	ROGER J.	T Paléontologie	MM. GOURDIN M.	Physique théorique
GUINIER A.	T Electricité & physique des solides	LEFORT M.	T Chimie nucléaire	PEREZ-Y-JORBA	Physique propédeutique
GRIVET P.	T Electronique	LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies	GORENFLOT E.	Biologie végétale SPCN
BLANC	T Accélérateur linéaire	JULLIEN J.	T Chimie structurale organique	RIOU M.	Physique nucléaire
LAPIERRE A.	T Génétique des virus	ARNULF A.	T Optique	BROUSSE R.	Chimie CPEM
L'HERITIER P.	T Ecologie végétale	ROVAULT M.	T Diffraction électronique	LIOROT C.	Physiologie végétale
LEMEE G.	T Physiologie végétale	MARECHAL A.	T Optique théorique et appliquée	CLAUSER H.	Chimie biologique
MOYSE A.	T Chimie thermodynamique	MAZET R.	T Mécanique générale	JANCOVICI B.	Physique atomique
DODE M.	T Mathématiques	DAVID Serge	T Chimie agrégation	LURCAT J.	Physique propédeutique
DENV J.	T Géologie générale & sédimentologie	FRIEDEL J.	T Chimie des gaz et des combustibles	LE BERRÉ J.	Physiologie animale
RIVIERE A.	T Chimie minérale	LESIEUR L.	T Mathématiques MPC et algèbre	LAVOREL J.	Biophysique
MICHEL A.	T Anatomie comparée	KOURGANOFF	T Astronomie	PERIO P.	Physique propédeutique
MAY R.	T Mathématiques	ARNOULT P.	T Physique électronique	FETIZON M.	Steréochimie
DELANGHE H.	T Mathématiques	KAHANE J. P.	T Mathématiques	CHEMLIA M.	Chimie des isotopes
CHAPELLE J.	T Mécanique expérimentale	BROCHARD J.	T Physique propédeutique	MAZIERES C.	Chimie SPCN
LACOMBE P.	T Métallurgie	ROIZEN	T Physique C.P.E.M.	VILKAS M.	Chimie C.P.E.M.
BENOIT P.	T Physiologie générale	MM. BERTIN P.	T Electronique	BLANDIN A.	Physique des solides
GUINCHET J.	T Biologie végétale SPCN	MALGRANGE B.	T Mathématiques	BRUN G.	Génétique
NERON A.	T Mathématiques	CORABOEUF E.	T Physiologie animale	MERCOUROFF	Physique agrégation
NOZERAN R.	T Biologie approfondie	FRIEDEL J.	T Physique des solides	ANDRE J.	Microscopie électronique
CASTANG R.	T Thermodynamique	CHEVAUGRON J.	T Cryptogamie	CHEVALIER F.	Biologie cellulaire C.P.E.M.
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale	MEYER P.	T Physique théorique & atomique	MM. MARCOU	Physiologie végétale
LEDERER E.	T Chimie biologique	LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire	BERKALOFF A.	Biologie animale CPEM
RIZET J.	T Génétique	CHABBAL R.	T Physique propédeutique	LEFORT M.	Biologie cellulaire CPEM
LENDER T.	T Biologie animale SPCN	DELCOIX J.M.	T Physique des plasmas	Mme LAMBERT	Physique C.P.E.M.
POITOU G.	T Mathématiques	CERF J.	T Mathématiques	MM. BIZOT J.C.	Physique M.P.C.
PREON P.	T Chimie organique	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique	GUIRAUD J.P.	Mécanique
TONNELAT	T Biologie physico-chimique	SCHAEFFER P.	T Microbiologie	LABOUESSE B.	Chimie SPCN
BRUNN Jan	T Géologie historique	DE GENNES P.	T Physique des solides		
JEAN M.	T Physique nucléaire				

Cette étude a été dirigée par Monsieur P. PERIO. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de toute ma gratitude pour ses conseils judicieux et pour l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à mon travail.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs C. FREJACQUES et D. MASSIGNON qui m'ont accordé la possibilité d'entreprendre ces études dans les laboratoires du Département de Physico-Chimie au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Madame P. CHARPIN s'est particulièrement intéressée à mon travail et a constamment participé à sa progression. Je l'en remercie très vivement.

J'exprime mes plus chaleureux remerciements à Monsieur P. BERGE dont les travaux m'ont inspiré certaines études et qui m'a initié avec beaucoup de bienveillance aux techniques de spectroscopie ; il m'est très agréable de remercier Madame M. DUBOIS et Monsieur G. BLANC pour leurs collaborations.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J. MARGERIE de s'être intéressé à mon travail et tout particulièrement à la partie optique. Ses remarques pertinentes et ses nombreux conseils m'ont été très précieux.

Je remercie vivement Messieurs P. RIGNY et J.M. WINTER pour de nombreuses et fructueuses discussions sur la théorie du champ cristallin.

J'adresse mes remerciements à Madame M. LANCE pour son aide efficace au cours de l'étude radiocristallographique.

Monsieur CURIEN m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il me permette de lui exprimer ma respectueuse gratitude.

SOMMAIRE

- INTRODUCTION - Caractéristiques de la structure spinelle
- CHAPITRE I - Déformation moyenne des sites cristallins dans la structure spinelle en fonction de la stoechiométrie
 - I.1 - Diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$
 - I.2 - Etude cristallographique
 - A - Calcul des intensités théoriques
 - B - Détermination du paramètre de localisation des lacunes
 - C - Détermination du paramètre d'inversion
 - D - Détermination du paramètre de position de l'oxygène
 - F - Détermination de la constante du réseau
 - I.3 - Déformations moyenne et locale
 - A - Déformation des sites tétraédriques (A)
 - B - Déformation des sites octaédriques (B)

- CHAPITRE II - Caractéristiques et localisation des ions de transitions dans les sites cristallins de la structure spinelle

II.1 - Notion de champ cristallin

A - Approximation du champ cristallin dans le cas des éléments du groupe du fer (... $3d^n$)

B - Règles de sélection des transitions dipolaires électriques

II.2 - Application de la théorie du champ cristallin à la structure spinelle

- CHAPITRE III - Etude expérimentale des ions de transition dans la structure spinelle

III.1 - Etude spectroscopique des spinelles dopés au Co^{2+} et au Mn^{2+} (Site A)

A - Etude optique de l'ion Co^{2+}

B - Etude optique de l'ion Mn^{2+}

C - Etude optique des ions Co^{2+} et Mn^{2+} en fonction de la température

D - Résonance électronique paramagnétique de l'ion Mn^{2+}

III.2 - Etude spectroscopique des spinelles dopés au V^{3+} et au Ni^{2+} (Site B)

A - Etude optique de l'ion V^{3+}

B - Etude optique de l'ion Ni^{2+}

C - Etude optique des ions V^{3+} et Ni^{2+} en fonction de la température

III.3 - Etude spectroscopique des spinelles dopés au Cr^{3+}
(Sites B + A)

A - Etude optique de l'ion Cr^{3+} dans le spinelle
stoechiométrique

B - Etude optique de l'ion Cr^{3+} dans les spinelles
lacunaires

C - Résonance électronique paramagnétique de Cr^{3+}
dans les spinelles

- CHAPITRE IV - Déformations locale et moyenne des sites cristallins

IV.1 - Calcul des paramètres du champ cristallin en un
site B dans l'hypothèse des charges ponctuelles

IV.2 - Interprétation des résultats

- CONCLUSION -

- ANNEXES

I - Caractéristiques spectroscopiques des éléments de transition
(... $3d^n$) et principaux symboles de la théorie des groupes
appliquée au champ cristallin

II - A. Eléments de la matrice d'énergie de la configuration d^7
en symétrie T_d .

B. Détermination approximative de la constante de couplage
spin-orbite de Co^{2+} .

III - A. Eléments de la matrice d'énergie de la configuration d^5
pour les quadruplets et les sextuplets.

B. Résonance électronique paramagnétique de Mn^{2+} dans les aluminates de magnésium.

IV - Calcul des paramètres du champ cristallin de l'ion V^{3+} en symétrie octaédrique.

V - Niveaux d'énergie de l'ion Ni^{2+} en symétrie octaédrique.

VI - Variation de l'intensité des transitions optiques d'un ion situé dans un potentiel centro-symétrique en fonction de la température.

VII - A. Calcul des paramètres D_q , v , v' pour un électron d dans un potentiel de symétrie D_{3d} .

B. Calcul des constantes B_1^m pour un site B en fonction de a et δ .

- BIBLIOGRAPHIE -

INTRODUCTION

La théorie du "champ" cristallin proposée par VAN VLECK en 1932 a permis d'expliquer les propriétés spectroscopiques des ions paramagnétiques dans les cristaux.

Les propriétés de symétrie liées au champ cristallin, permettent en effet de localiser les ions "actifs optiquement" dans les sites cristallins et peuvent caractériser de plus le degré de déformation du site étudié.

La détermination des valeurs des paramètres du champ cristallin - dans un modèle de charges ponctuelles - est toutefois rarement en accord avec les résultats expérimentaux : des coefficients mal définis caractéristiques du dopant, des phénomènes de covalence et surtout le fait que les paramètres locaux sont calculés à partir des données géométriques moyennes en sont responsables.

Dans la structure "spinelle" qui définit, à la fois, des sites tétraédriques et octaédriques, l'application des pro-

priétés de symétrie liées au champ cristallin permet de distinguer le type de site occupé par les ions dopants.

De plus, la possibilité de modifier les caractéristiques géométriques moyennes des sites en changeant la composition du spinelle (spinelle lacunaire) peut entraîner une évolution des paramètres du champ cristallin, et mettre ainsi en évidence une corrélation entre déformations locale et moyenne.

Nous avons étudié, en diffraction des rayons X, une solution solide lacunaire d'aluminate de magnésium et d'alumine de structure spinelle. La distribution des cations et des lacunes dans les sites cristallins a été déterminée, ainsi que la variation de la déformation moyenne des sites cristallins en fonction de la composition.

L'introduction d'une impureté paramagnétique (éléments de transition du groupe du fer ... $3d^n$) dans ces spinelles "inertes optiquement" nous a permis d'étudier l'évolution des paramètres locaux.

Nous avons déduit de l'absorption optique à température variable et de la résonance électronique paramagnétique, outre la localisation des ions et la symétrie exacte du site occupé, la variation relative des paramètres du champ cristallin en fonction de la composition de la matrice. L'interprétation "quantitative" de l'évolution de ces paramètres est possible dans l'approximation du modèle des charges ponctuelles. Dans ce cas, la comparaison des variations des paramètres calculés à partir des données cristallographiques avec les variations expérimentales a permis de caractériser le comportement des dopants.

CARACTÉRISTIQUES DE LA STRUCTURE SPINELLE

La structure spinelle, assemblage presque compact d'anions (oxygène, soufre, azote, fluor, etc...) dont quelques interstices sont régulièrement occupés par des cations, appartient au groupe spatial $Fd\bar{3}m$ (O_h^7).

Un ensemble important d'oxydes doubles de formule R_2MO_4 , où R et M représentent des cations de valence différente, se rattache à ce type de structure.

Le réseau des ions oxygènes (32 e) * de symétrie ponctuelle $\bar{3}m$ (C_{3v}) définit deux types de sites interstitiels : tétraédriques et octaédriques. Avec l'origine au centre de symétrie, les ions métalliques ont les coordonnées : (8 a) de symétrie ponctuelle $\bar{4}3m$ (T_d) et (16 d) de symétrie ponctuelle $\bar{3}m$ (D_{3d}), et occupent respectivement 1/8 des sites tétraédriques (Sites A) et 1/2 des sites octaédriques (Sites B), Figures 1 et 2.

* Les symboles cristallographiques sont ceux des Tables Internationales.

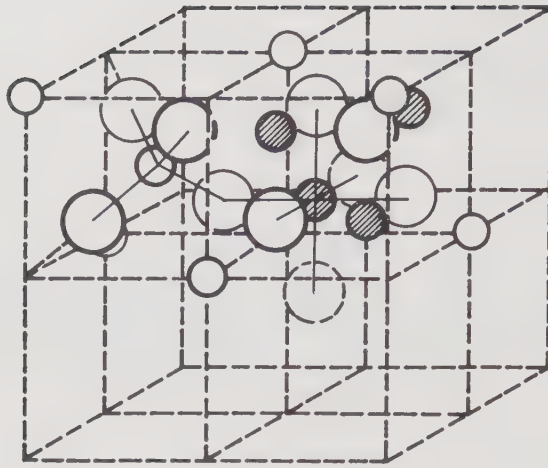


Fig.1 - Motif élémentaire de la structure spinelle

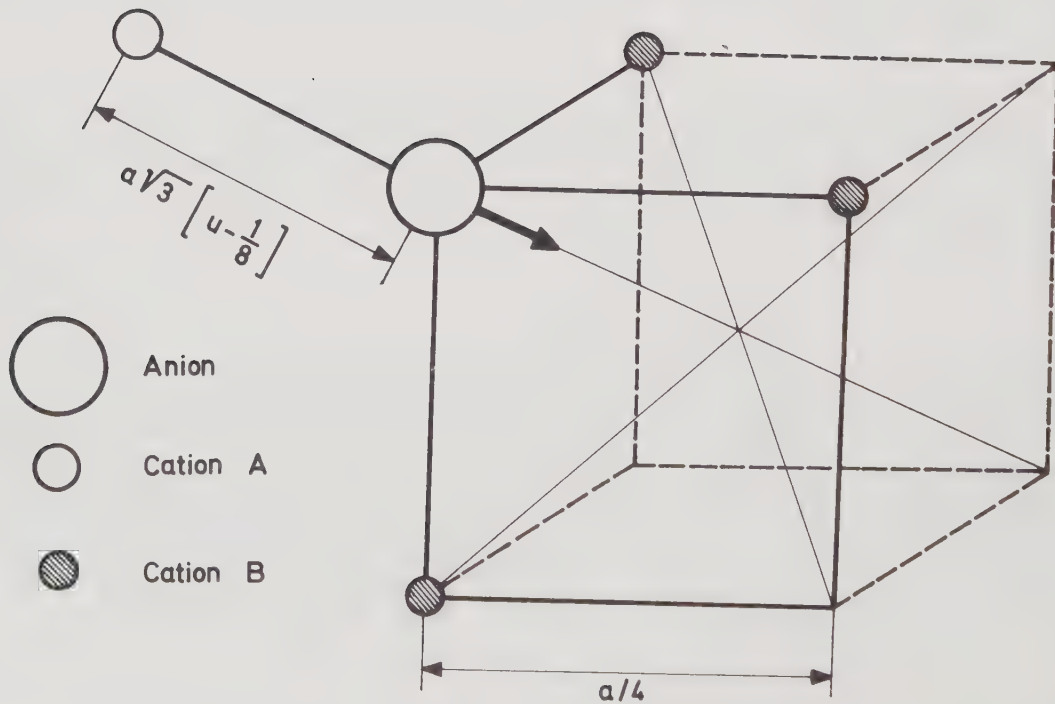


Fig.2 - Groupement élémentaire autour d'un anion
(Symétrie C_{3v})

Le paramètre de position de l'oxygène est en général supérieur à 0,250, et cette variation est caractérisée par $\delta = u - 0,250$. Les tétraèdres d'oxygène (Site A) restent réguliers (T_d) pour toutes les valeurs de δ , par contre les octaèdres (Site B) réguliers pour $\delta = 0$, se déforment selon la symétrie D_{3d} pour $\delta > 0$ (Tableau I, Figure 3).

La symétrie ainsi définie, suppose une distribution parfaitement ordonnée des ions métalliques dans leurs sites respectifs. Dans le cas d'une distribution intermédiaire des cations entre les deux sites A et B / BARTH et POSNAK, 1932 /, le type de distribution est défini par le paramètre d'inversion λ .

Les paramètres δ et λ peuvent varier avec la composition, et dans certains cas, il suffit de modifier le rapport molaire des deux oxydes qui constituent le spinelle. Les aluminates stoechiométriques $Al_2O_3 M^{II}O$ ($M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) forment avec l'alumine des solutions solides, continues et lacunaires qui conservent la symétrie moyenne $Fd \bar{3}m$.

Certaines de leurs propriétés nous ont conduit à étudier plus particulièrement les aluminates de magnésium :

- 1 - La possibilité d'une détermination précise, à partir des mesures d'intensité de réflexions de diffraction X, du paramètre δ , étant donnée la contribution relativement importante des oxygènes.
- 2 - La facilité d'obtention de monocristaux par la méthode de Verneuil.
- 3 - La transparence dans le visible permettant des études optiques après dopage avec des éléments de transitions.

TABLEAU I
Caractéristiques locales des Sites A et B

S I T E A				S I T E B			
Paramètre de l'oxygène		$u = 1/4$		Paramètre de l'oxygène		$u = 1/4$	
ième voisins	d_A	Symétrie de l'environnement	d_A	ième voisins	d_B	Symétrie de l'environnement	d_B
	d_A^*	Symétrie de l'environnement	d_A		d_B^*	Symétrie de l'environnement	d_B
1 ^è	$\frac{a\sqrt{2}}{8}$	T_d	$\frac{a\sqrt{2}}{8}(1+8\delta)$	1 ^è	$\frac{a}{4}$	O_h	$\frac{a}{4}(1-4\delta)$
2 ^è	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$	T_d	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$	2 ^è	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	D_{3d}	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$
				3 ^è	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$	D_{3d}	$\frac{a\sqrt{11}}{8}$
				4 ^è	$\frac{a\sqrt{2}}{4}$	O_h	$\frac{a\sqrt{2}}{4}(1+2\delta)$
							D_{3d}

* d_j = distance entre le centre du site A ou B et ses i^{ème} voisins

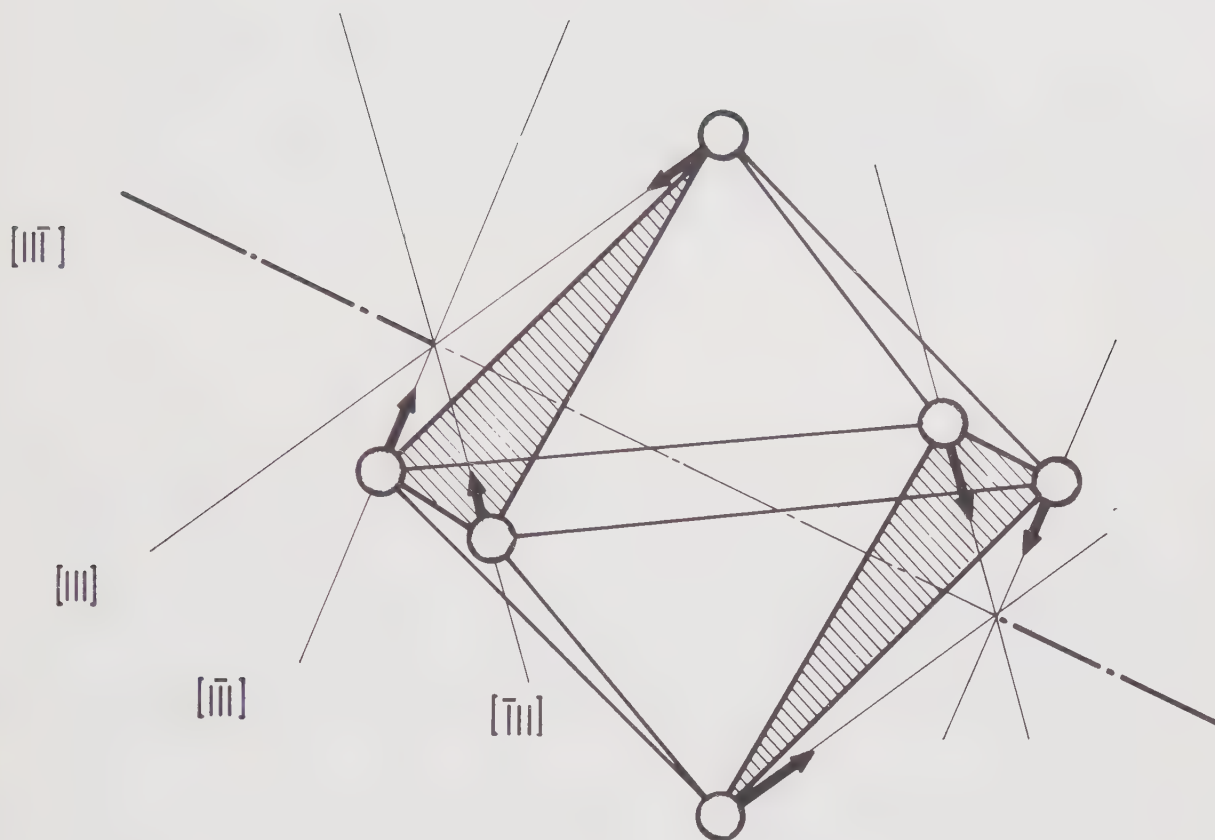


Fig. 3_ Déformation d'un site B dans la structure spinelle

CHAPITRE I

DÉFORMATION MOYENNE DES SITES CRISTALLINS DANS LA STRUCTURE SPINELLE EN FONCTION DE LA STOECHIOMÉTRIE

I.1 - Diagramme d'équilibre Al_2O_3 -MgO

La solubilité de l'alumine dans l'aluminate de Mg / ROY, 1953 et LEJUS, 1964 /, négligeable au dessous de 1 100°C, croît d'une façon considérable avec la température et à 1 900°C atteint 88 % moles d' Al_2O_3 (figure 4).

Au dessous des températures d'équilibre, les solutions solides métastables se décomposent et l'alumine en excès précipite. La formation d'une phase intermédiaire métastable / JAGODZINSKI, 1957 / précède dans certaines conditions la précipitation de l'alumine : au dessus de 900°C un ensemble complexe de raies de faible intensité (phase monoclinique) se superpose au diagramme de diffraction X du spinelle (figure 5). Par chauffage prolongé, cette phase qui se présente sous forme de micro-macles disparaît progressivement en donnant naissance à l'alumine α : cette réaction est rigoureusement irréversible.

La trempe supprime complètement ces transitions et permet de conserver les solutions solides homogènes indéfiniment jusqu'à 900°C. Les échantillons étudiés (poudres et monocristaux) ont une pureté convenable (environ 300 ppm de SiO_2 et FeO) et leurs formules chimiques sont connues à 1 ou 2 % près.

I.2 - Etude cristallographique

D'après HAGG (1935), SCHRADER (1957), JAGODZINSKI (1957), dans les spinelles non stoechiométriques, le réseau des oxygènes se conserve et l'équilibre électrostatique est assuré par formation de lacunes cationiques.

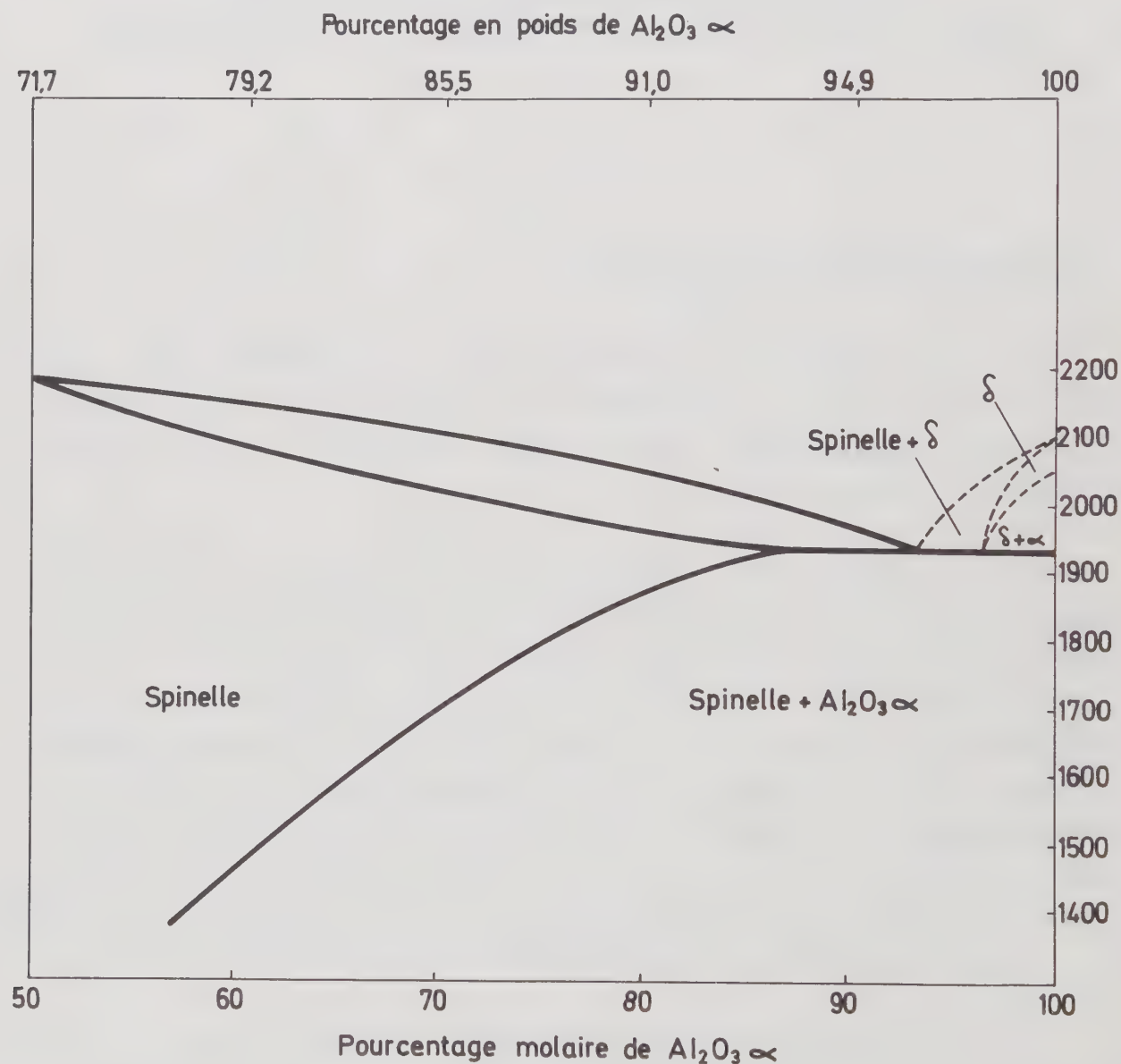


Fig. 4. Diagramme d'équilibre $MgO-Al_2O_3$

SPINELLE LACUNAIRE RECUIT A 1000°C PENDANT 24 H.

Diagramme de poudres (Debye-Scherrer)

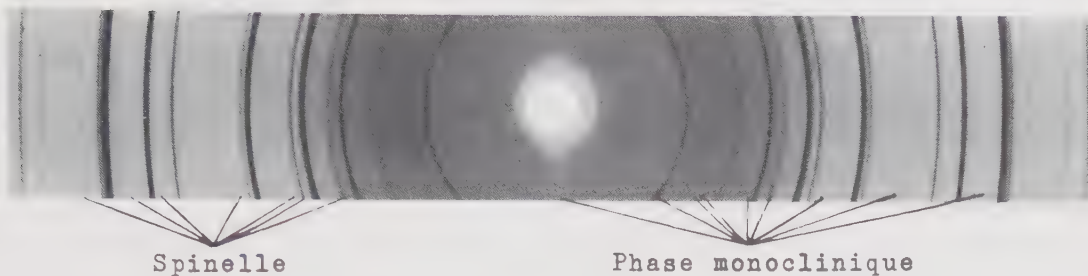
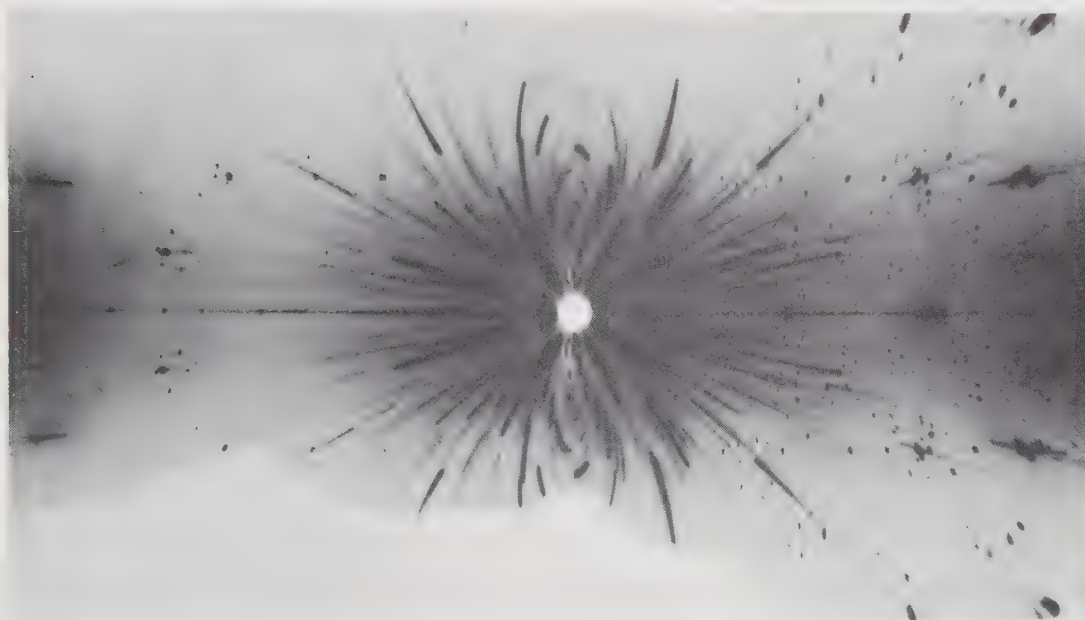


Diagramme de cristal oscillant autour de $\bar{1}10$
(spinnelle lacunaire + phase monoclinique)



SPINELLE LACUNAIRE RECUIT A 1200°C PENDANT 24H.

Précipitation de $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ sur les plans $\bar{1}11$ du spinnelle

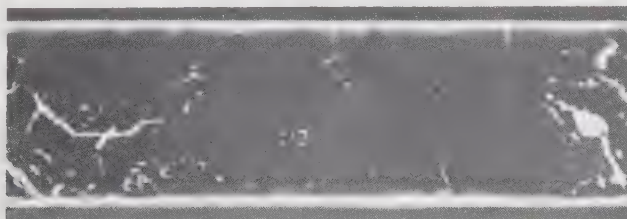
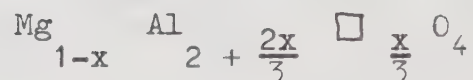


FIG. 5

Si l'on considère que :



la formule générale des aluminates de magnésium peut s'écrire :



x étant le paramètre de composition,

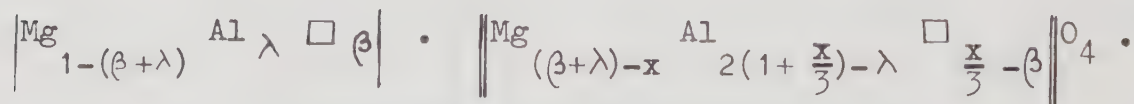
$\square$ étant le symbole d'une lacune (site de la structure spinelle non occupé).

La solution solide continue est ainsi décrite

entre $x = 0$ ($\text{Mg Al}_2 \text{ O}_4$) et $x = 1$ ($\text{Al}_{8/3} \square_{1/3} \text{ O}_4$ ou $\text{Al}_2 \text{ O}_3$ γ).

Les mesures de diffraction des rayons X en fonction de x montrent une modification de la constante du réseau a et des intensités relatives de certaines réflexions. Les compositions étudiées sont respectivement $x = 0, 0.430, 0.600, 0.700$.

Si l'on définit respectivement par λ et β la proportion de sites tétraédriques occupés par les ions Al^{3+} et par les lacunes, la formule qui exprime la distribution générale devient :



Site A

Site B

avec $0 \leq \beta \leq \frac{x}{3}$

et

$x - \beta \leq \lambda \leq 1 - \beta$

Le Tableau I.1 décrit les différentes distributions possibles. β et λ intervenant dans le calcul des intensités diffractées peuvent être déterminés expérimentalement.

TABLEAU I.1

Différents types de distribution dans les spinelles

$0 \leq x < 1$	β $0 \leq \beta \leq x/3$	λ $x - \beta \leq \lambda \leq 1 - \beta$	Distribution	
0	0	0 $0 \leq \lambda \leq 1$ 1	Normal Intermédiaire Inverse	Stoechiométrique
$0 \leq x \leq 1$	0 $0 \leq \beta \leq \frac{x}{3}$ $\frac{x}{3}$	$x \leq \lambda \leq 1$ x 1 $x - \beta \leq \lambda \leq 1 - \beta$ $\frac{2x}{3} \leq \lambda \leq 1 - \frac{x}{3}$	Intermédiaire Intermédiaire A Inverse Intermédiaire Intermédiaire	Lacunaire B Lacunaire B Lacunaire B Lacunaire distribué Lacunaire A
1	0 $0 \leq \beta \leq \frac{1}{3}$ 1/3	1 $\frac{2}{3} \leq \lambda \leq 1$ 2/3	Inverse Désordre Désordre	Lacunaire B Lacunaire distribué Lacunaire A

A - Calcul des intensités théoriques

Avec l'origine choisie au centre de symétrie, le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cos 2\pi (h x_i + k y_i + l z_i)$$

h, k, l : indices de la réflexion étudiée

x, y, z : coordonnées des ions.

Les ions métalliques étant en position particulière :

$$F_{hkl} = T f_A + T' f_B + F_{hkl}^{O^{2-}}(u, u, u)$$

T et T' sont des facteurs numériques simples caractérisant respectivement la contribution maximale en module et en signe des sites A et B pour une réflexion donnée,

f_A et f_B sont les moyennes des facteurs de diffusion des cations situés respectivement dans les sites A et B,

$F_{hkl}^{O^{2-}}(u, u, u)$ est le facteur de structure des ions oxygène. Sa contribution est variable suivant les réflexions étudiées et les valeurs de u / BERTAUT, 1950 - HUBER, 1958 /.

1 - Calcul des constantes T et T'

- Positions 8 a (T_d)

$$T = 8 \cos \frac{h + k + l}{4} \pi$$

$h + k + l$ mod [8]	0	1	2	3	4	5	6	7
T	8	$4\sqrt{2}$	0	$-4\sqrt{2}$	-8	$-4\sqrt{2}$	0	$4\sqrt{2}$

- Positions 16 d (D_{3d})

$$T' = 4 \left[(-1)^{h+k+l} + (-1)^{h + \frac{k+l}{2}} + (-1)^{k + \frac{l+h}{2}} + (-1)^{l + \frac{h+k}{2}} \right]$$

h, k, l mod. [4]	0,0,0 et  2,2,2	0,2,2 et 0,0,2	1,1,1 et 3,3,3	1,1,3 et 1,3,3
T'	16	0	8	- 8

2 - Contribution des ions oxygène

- Position 32 e (C_{3v})

$$F_{hkl}^{O^{2-}} (u \ u \ u) = 8 f_{O^{2-}} \Omega \quad \text{avec}$$

$$\Omega = \cos \left[2\pi (h + k + l) \delta + (h + k + l) \frac{\pi}{2} \right] +$$

$$\cos \left[2\pi (h - k - l) \delta + h \frac{\pi}{2} \right] + \quad \text{cyclic arrow}$$

Pour les raies paires l'expression de Ω :

$$\Omega_p = (-1)^{\frac{h+k+l}{2}} \cos 2\pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \delta + \left[(-1)^{\frac{h}{2}} \cos 2\pi (h-k-l) \delta \right] + \quad \text{cyclic arrow}$$

montre que la variation est du second ordre et passe par des maxima (+ 4 ou 0) ou des minima (-4) pour $\delta = 0$.

Pour les raies impaires :

$$\Omega_i = (-1)^{\frac{h+k+l-1}{2}} \sin 2\pi \left(\frac{h+k+l-1}{2}\right) \delta - \left[(-1)^{\frac{h-1}{2}} \sin 2\pi(h-k-l) \delta \right] - \bigcirc$$

est nul pour $\delta = 0$ et passe par un point d'inflexion. La variation est donc du premier ordre et l'intensité de ces réflexions est très sensible au déplacement des oxygènes.

Le Tableau I.2 regroupe les différentes contributions intervenant dans le calcul des intensités.

3 - Expression générale du facteur de structure

L'expression finale du facteur de structure s'écrit :

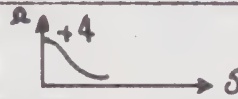
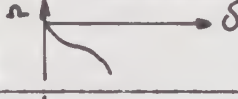
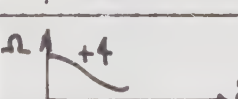
$$F_{hkl} = (T - \frac{xT'}{2}) f_{Mg^{2+}} + T' (1 + \frac{x}{3}) f_{Al^{3+}} - \left[T - T'/2 \right] \cdot \left[\beta f_{Al^{3+}} - \lambda (f_{Al^{3+}} - f_{Mg^{2+}}) \right] + F_{hkl}^{O^{2-}}(u, u, u).$$

Cette relation montre :

- le caractère invariant des intensités de certaines réflexions ($T - T'/2 = 0$) insensibles à la répartition des lacunes et des cations dans les sites A et B qui permet une normalisation.

- la sensibilité sélective des réflexions ($T - T'/2$ maximum) pour la détermination de β .

TABLEAU I.2
Contributions métalliques et anioniques dans les calculs
d'intensité X

$h + k + l$ mod. [8]	h, k, l mod. [4]	T	T'	Ω	Principales raies
0	000 	8	16		440 - 844 - 800
0	022	8	0		422 - 620 - 862
1 ou 7	111	$+ 4\sqrt{2}$	+ 8		511 - 555 - 951
1 ou 7	311	$4\sqrt{2}$	- 8		711
1 ou 7	311	$4\sqrt{2}$	- 8		531
1 ou 7	333	$4\sqrt{2}$	+ 8		333
2 ou 6	222	0	16		222 - 622
3 ou 5	111	$- 4\sqrt{2}$	+ 8		111 - 551
3 ou 5	311 ou 331	$- 4\sqrt{2}$	- 8		311 - 533 - 751 - 731
3 ou 5	311	$- 4\sqrt{2}$	- 8		931 - 553
4	000	- 8	16		400 - 444 - 840
4	022	- 8	0		220 - 642 - 660 - 822

- . la difficulté d'une détermination du taux d'inversion dans le cas des aluminates de magnésium ($\Delta f \leq 1$).

4 - Exploitation des intensités théoriques

Les paramètres précisant la structure (β, λ, u) sont obtenus par comparaison des intensités observées (I_o) et des intensités calculées (I_c), en tenant compte des variations angulaires des facteurs de diffusion atomique et des facteurs géométriques habituels (Lorentz - Polarisation).

Le choix de couples de raies voisines et normées dont l'une est très sensible au paramètre à déterminer, minimise l'influence des facteurs d'absorption et d'agitation thermique difficiles à déterminer.

Les mesures, effectuées sur poudre, sont réalisées avec un diffractomètre Siemens équipé d'un compteur à scintillation et couplé à un dispositif d'avance pas à pas. Des comptages de 10 mn sont effectués tous les $2/100^\circ$ en 2θ .

B - Détermination du paramètre de localisation des lacunes

L'expression générale du facteur de structure montre que $\frac{\partial F_{hkl}}{\partial \beta} \gg \frac{\partial F_{hkl}}{\partial \lambda}$. Les réflexions paires 220, 222, 422 peu sensibles aux variations de u permettent la détermination de β pour chaque composition des aluminates de magnésium (figure 6).

Aux erreurs d'expérience près ($\beta \leq 0,02$ pour $x = 0,6$), les lacunes sont essentiellement octaédriques (JAGODZINSKI, 1958 - DRIFFORD, 1965).

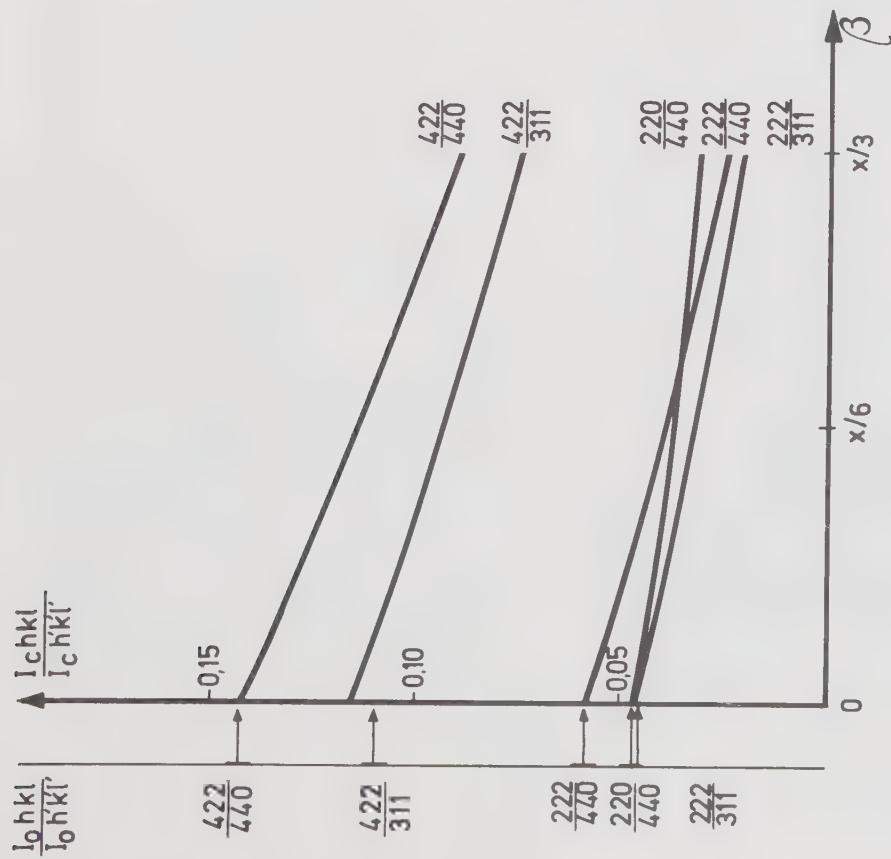


Fig.6.- Détermination de β pour $\alpha=0.600$.

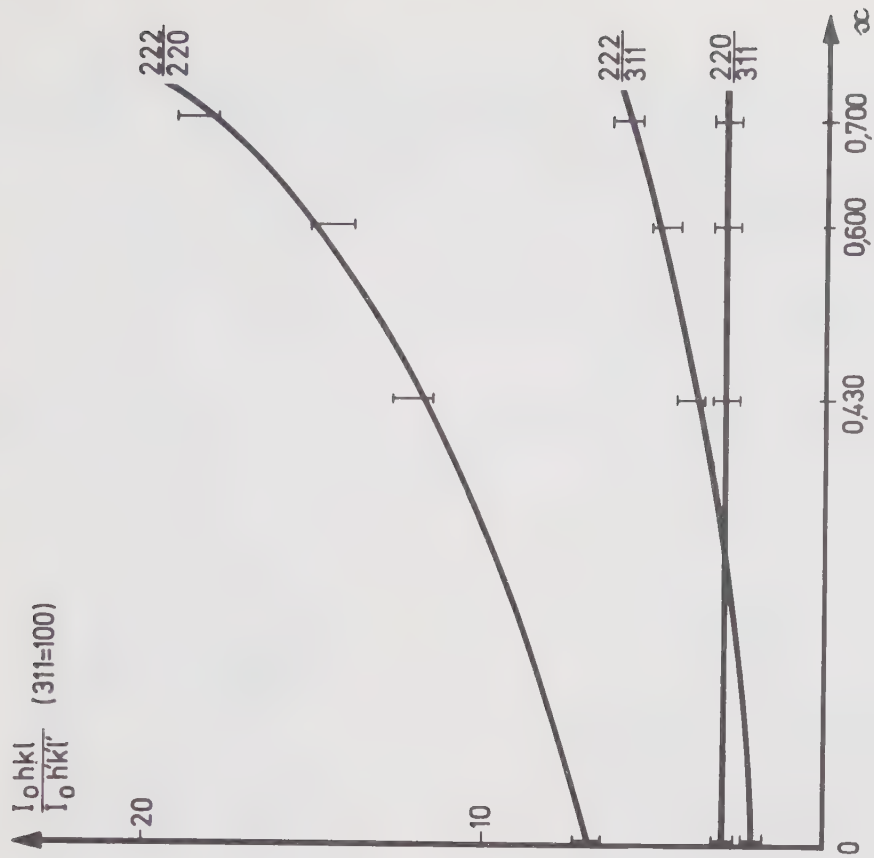


Fig.7.- Variation des intensités expérimentales en fonction de la composition.

De plus, le nombre de lacunes en site B est proportionnel à x . En effet, on vérifie que l'intensité de la réflexion 220 ($T = -8$, $T' = 0$) d'origine purement tétraédrique

$$I_{220} = \left| F_{220} \right|^2 \simeq \left| T f_{Mg^{2+}} + F_{220}^{02-}(u,u,u) \right|^2$$

est insensible à la stoechiométrie, et qu'au contraire l'intensité de la raie 222 ($T' = 16$, $T = 0$) de contribution uniquement octaédrique

$$I_{222} = \left| F_{222} \right|^2 \simeq \left| T' \left(1 - \frac{x}{6}\right) f_{Al^{3+}} - F_{222}^{02-}(u,u,u) \right|^2$$

suit bien la loi parabolique en fonction de x .

Dans le cas particulier des aluminates de magnésium,

$$F_{222}^{02-}(u,u,u) \text{ étant supérieur à } T' \left(1 - \frac{x}{6}\right) f_{Al^{3+}}$$

l'intensité croît avec x (figures 7 et 8).

C - Détermination du paramètre d'inversion

La formule développée des aluminates de magnésium se réduit alors à la forme :

$$\left| \begin{matrix} Mg & Al \\ 1-\lambda & \lambda \end{matrix} \right| \cdot \left\| \begin{matrix} Mg & Al \\ \lambda-x & 2 \left(1 + \frac{x}{3}\right) - \lambda \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \square \\ \frac{x}{3} \end{matrix} \left\| \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\| O_4$$

avec $x \leq \lambda \leq 1$.

Les seules déterminations de λ ont porté jusqu'ici sur les spinelles stoechiométriques $Mg Al_2 O_4$.

REFLEXIONS 222 ET 220 DES SPINELLES DE COMPOSITION $x = 0$ ET 0.700

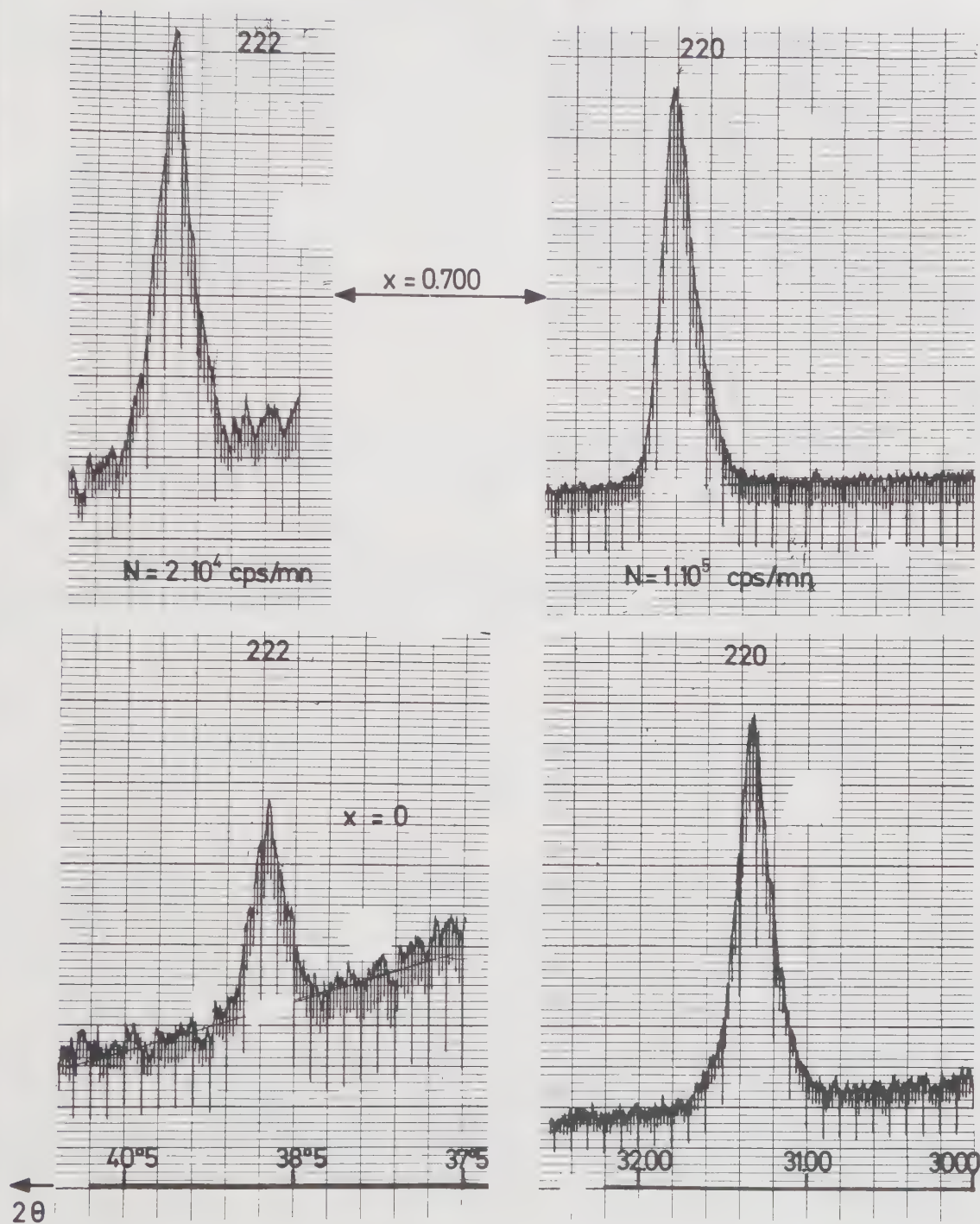


Fig. 8

Par diffraction des rayons X, MACHATSCHKI (1931) conclut à une distribution directe, tandis que BARTH et POSNJAK (1932) proposent une distribution inverse.

Par résonance magnétique nucléaire du noyau de Al^{27} ($I = 5/2$) BRUN et al. (1960) ont étudié la distribution des noyaux d'aluminium dans les deux sites : les spinelles naturels seraient normaux alors que les spinelles synthétiques présenteraient un certain degré d'inversion.

Enfin par diffraction des neutrons, la différence des longueurs de diffusion des deux cations ($b_{Al^{3+}} = 0,35 \times 10^{-12}$ cm et $b_{Mg^{2+}} = 0,52 \times 10^{-12}$ cm) a permis à BACON (1952) de montrer le caractère normal de l'aluminate de magnésium et de déterminer le paramètre de l'oxygène $u = 0,262 \pm 0,001$.

Les données de BACON récemment raffinées par STOLL et al. (1964) ont montré toutefois un léger taux d'inversion ($\lambda \simeq 0,10$ et $u = 0,2619 \pm 0,0001$).

Il n'existe pas dans la littérature de résultats sur le taux d'inversion dans les spinelles lacunaires. Bien que l'on ne puisse espérer par diffraction des rayons X une sensibilité comparable à celle donnée par les neutrons, nous avons choisi deux réflexions particulièrement sensibles aux variations de λ et peu sensibles à celle de u , 422 et 400 / BERTAUT, 1950 /, pour essayer de trancher entre les deux types de distributions extrêmes : $\lambda = x$ ou $\lambda = 1$.

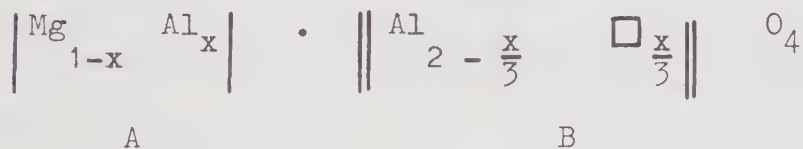
TABLEAU I.3

Comparaison des intensités expérimentales avec les intensités calculées pour $\lambda = 0,600$ et $\lambda = 1$

	Intensité théorique		Intensité expérimentale
	$\lambda = x = 0,600$	$\lambda = 1$	
$\frac{422}{440}$	$0,14_6$	$0,15_4$	$0,14 \pm 0,01$
$\frac{400}{440}$	$0,71_8$	$0,69_4$	$0,72 \pm 0,01$
$\frac{422}{400}$	$0,20_3$	$0,22_2$	$0,20 \pm 0,01$

Le paramètre d'inversion trouvé, pratiquement égal à la variable de composition x , montre l'occupation sélective des sites A par les ions Mg^{2+} *.

Le spinelle intermédiaire A et lacunaire B s'écrit donc :



* Les spectres infra-rouge des aluminates de Mg lacunaires / HALFNER, 1961 / confirment bien la présence simultanée des groupements $[Mg - O_4]$ ($\nu = 700 \text{ cm}^{-1}$) et $[Al - O_4]$ ($\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$) dont les intensités des transitions varient en sens inverse avec x : ($\nu(Mg - O_4)$) décroît et $\nu(Al - O_4)$ croît lorsque x varie de 0 à 1.

Le remplacement progressif des ions Mg^{2+} par les ions Al^{3+} dans les sites A se traduit également par une variation du paramètre de position de l'oxygène u .

D - Détermination du paramètre de position de l'oxygène

Le calcul des intensités de réflexions voisines où les contributions d'oxygène sont opposées permet de construire un faisceau de courbes

$$\frac{I_c \ h \ k \ l}{I_c \ h' \ k' \ l'} = f(u)$$

et par comparaison avec les rapports mesurés, d'en déduire une valeur moyenne de u pour chaque composition (Tableau I.4). La figure 9 donne un exemple de détermination de u pour $x = 0,600$.

TABLEAU I.4
Valeurs de u pour les différentes compositions
du spinelle

x	0	0,430	0,600	0,700
u	$0,262_3 \pm 0,0015$	$0,259_4 \pm 0,0011$	$0,258_3 \pm 0,0007$	$0,256_1 \pm 0,0014$
$\overline{\delta}$	$0,012_3$	$0,009_4$	$0,008_3$	$0,006_1$

Par extrapolation de u à $x = 1$ on obtient
 $u = 0,254_8 \pm 0,0012$ pour l'alumine γ de formule :



/SKINHA (1957) propose une distribution identique /.

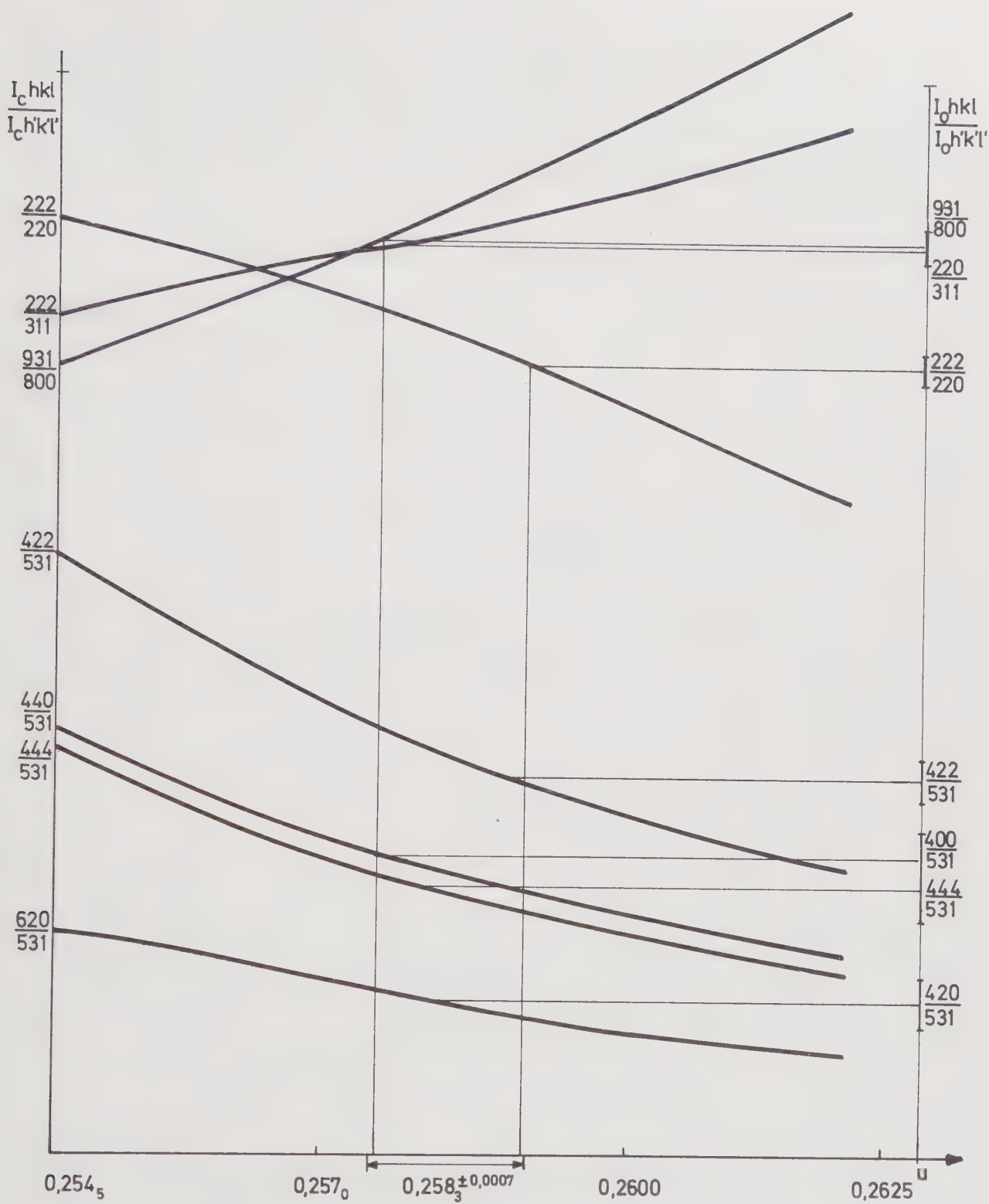


Fig. 9_ Détermination de la valeur moyenne du paramètre u pour $x = 0,600$

L'augmentation de la teneur en alumine s'accompagne donc d'une contraction des tétraèdres, d'une décroissance continue de la déformation rhomboédrique des octaèdres d'oxygènes (Tableau I.5) et simultanément d'une décroissance de la constante a du réseau.

E - Détermination de la constante du réseau

Les paramètres a sont mesurés en utilisant le rayonnement filtré du cuivre (Cu K α) soit sur des chambres Philips de 360 mm de circonférence, soit sur un diffractomètre Siemens et calculés par les méthodes classiques d'extrapolation / NELSON, 1945 /.

1 - En fonction de la composition

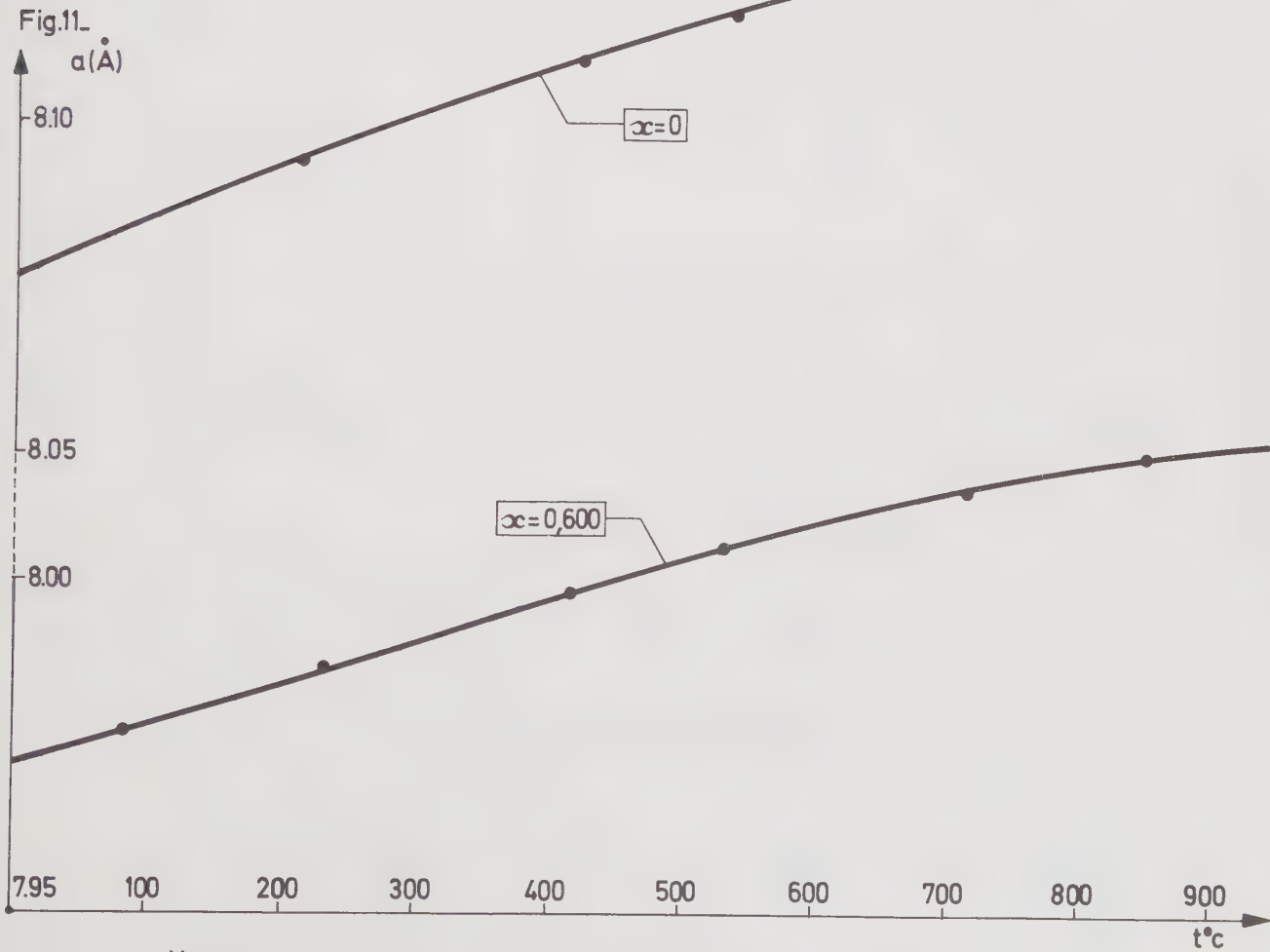
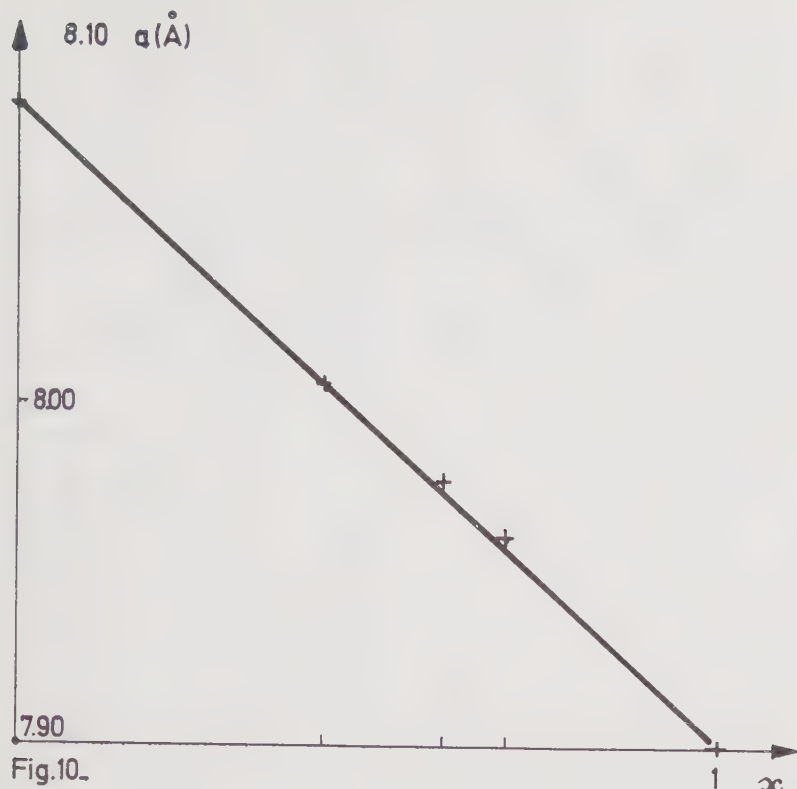
La figure 10 montre la décroissance linéaire de a avec x . Le paramètre x étant le nombre d'atomes d'Al dans les sites A, la variation suit ainsi une loi qui rappelle celle de Végard pour les alliages binaires.

2 - En fonction de la température *

Les coefficients de dilatation linéaire sont déterminés à partir des variations du paramètre cristallin a pour deux compositions données (figure 11). Les mesures effectuées sur poudre entre 20°C et 850°C en utilisant une chambre RIGAKU donnent les coefficients α et β de l'expression

$$a_t = a_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

* Les coefficients de dilation linéaire sont utilisés ultérieurement lors de l'étude des spectres d'absorption des spinelles dopés en fonction de la température.



Variation de a avec la composition (fig.10) et avec la température (fig.11).

x	α	β	$\bar{\alpha}$
0	$10,6 \times 10^{-6}$	$- 3,16 \times 10^{-9}$	9×10^{-6}
0,6	$9,4 \times 10^{-6}$	$- 2,78 \times 10^{-9}$	8×10^{-6}

Les données cristallographiques rassemblées sur le Tableau I.5 caractérisent le réseau moyen : nous nous sommes proposés de les comparer aux valeurs "locales" déterminées par des techniques spectroscopiques.

I.3 - Déformations moyenne et locale

Les distances moyennes anion-cation d_A et d_B dans les sites A et B données par :

$$d_A = \frac{a\sqrt{3}}{8} (1 + 8\delta)$$

$$d_B = \frac{a}{4} \left[1 - 8\delta + 48\delta^2 \right]^{1/2} \approx \frac{a}{4} [1 - 4\delta]$$

sont calculées pour toutes les compositions étudiées dans le Tableau I.6.

TABLEAU I.5

Caractéristiques cristallographiques de la structure spinelle

x	0	0,430	0,600	0,700	1
Site A	$\left \text{Mg} \right $	$\left \text{MgO}, 570 \right \text{AlO}, 430 \left \right $	$\left \text{MgO}, 4 \right \text{AlO}, 6 \left \right $	$\left \text{MgO}, 3 \right \text{AlO}, 7 \left \right $	$\left \text{Al} \right $
Site B	$\left \left \text{Al}_2 \right \right $	$\left \left \text{Al}_1, 857 \right \right \square 0,143 \left \right $	$\left \left \text{Al}_1, 8 \right \right \square 0,2 \left \right $	$\left \left \text{Al}_1, 769 \right \right \square 0,231 \left \right $	$\left \left \text{Al}_1, 666 \right \right \square 0,333 \left \right $
Anions	O_4	O_4	O_4	O_4	O_4
a (Å)	8,08 ₃	8,01 ₃	7,97 ₈	7,96 ₅	7,90
u	0,262 ₃	0,259 ₄	0,258 ₃	0,256 ₁	0,254 ₈
δ	0,012 ₃	0,009 ₄	0,008 ₃	0,006 ₁	0,004 ₈
$\frac{dx}{\text{Densité}}$ calculéeRX	3,56	3,58	3,60	3,61	3,64
α β	$10,6 \times 10^{-6}$ $- 3,16 \times 10^{-9}$		$9,4 \times 10^{-6}$ $- 2,78 \times 10^{-9}$		
M(en unités $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) * Cte de Madelung	140,25	137,28	135,40	134,30	134,00

* La valeur de M est déduite de l'expression donnée par DELORME (1958)

TABLEAU I.6

Composition x		0	0,430	0,600	0,700	1
Déformation δ		0,012 ₃	0,009 ₄	0,008 ₃	0,006 ₁	0,004 ₈
Paramètre a (Å)		8,08 ₃	8,01 ₃	7,97 ₈	7,96 ₅	7,90
Site A	d _A	1,92	1,87	1,84	1,81	1,77 *
	** r _A	0,60	0,55	0,52	0,49	0,45
Site B	d _B	1,92 ₁	1,92 ₅	1,93 ₀	1,94 ₃	1,94
	r _B	0,60 ₁	0,60 ₅	0,61	0,62 ₃	0,62
* d _A ^{Al³⁺} = 1,77 Å calculée à partir des résultats de diffraction (a expérimental et δ extrapolé) est égale à la distance [1 - 0 ₄] dans d'autres composés / LOTGERING, 1956 /. ** r _i = d _i - r _{O2-} avec r _{O2-} = 1.32 Å.						

- Déformation des sites A

Chaque ion tétraédrique a un environnement immédiat de quatre oxygènes constituant son tétraèdre spécifique.

Pour le spinelle parfaitement ordonné $\left| \text{Mg} \right| \left\| \text{Al}_2 \right\| \text{O}_4$ ces tétraèdres sont rigoureusement identiques et leurs caractéristiques géométriques se déduisent immédiatement de a et δ (Tableau I.6). La situation est la même en première approximation

pour $\left| \text{Al} \right| \left\| \text{Al}_{5/3} \square_{1/3} \right\| \text{O}_4 (\text{Al}_2 \text{O}_3 \delta)$ où le désordre ne porte que sur la répartition des sites octaédriques.

Dans le cas d'une distribution intermédiaire, chaque ion A conserve son environnement individuel constituant des groupements $[\text{Mg} - \text{O}_4]$ et $[\text{Al} - \text{O}_4]$. Les données de diffraction X, a et δ , sont alors des valeurs moyennes qui déterminent la géométrie d'un "tétraèdre moyen" et en particulier son volume :

$$\bar{V}_A = \frac{a^3 (1 + 24\delta)}{192}$$

La figure 12 montre que les valeurs expérimentales de $\bar{V}$ sont correctement représentées par la moyenne pondérée des volumes "propres" des deux types de tétraèdres dans leur environnement homogène :

$$\bar{V}_A = (1 - x) V_A^{\text{Mg}^{2+}} + x V_A^{\text{Al}^{3+}}$$

On peut donc considérer en première approximation, ce qui sera confirmé par l'étude optique, que les groupements $[\text{Al} - \text{O}_4]$ et $[\text{Mg} - \text{O}_4]$ conservent leur individualité.

- Déformation des sites B

Les sites B sont définis par six voisins oxygènes qui appartiennent à six tétraèdres (A) différents. Il y a donc une certaine prise de moyenne sur les distances locales $[\text{Al} - \text{O}_6]$, et on peut admettre que les valeurs extrêmes seront assez peu différentes de la valeur moyenne obtenue par diffraction X.

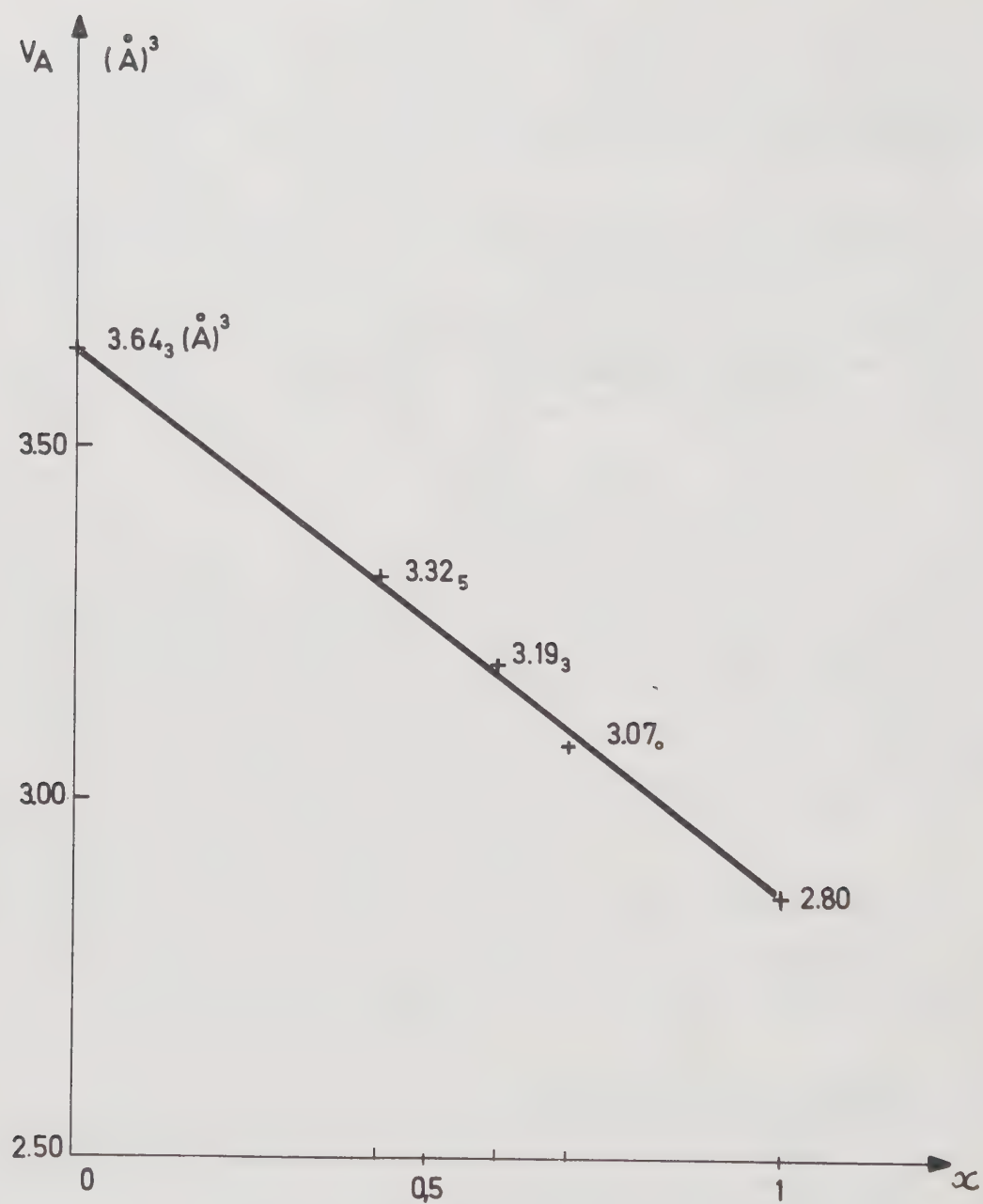


Fig.12_Variation des volumes moyens des sites A en fonction de la composition

Cette approximation revient à admettre que les ions tétraédriques imposent des déformations spécifiques locales que les sites octaédriques subissent passivement.

L'étude optique permettra de préciser la valeur de cette hypothèse.

CHAPITRE II

CARACTÉRISTIQUES ET LOCALISATION DES IONS DE TRANSITION DANS LES SITES CRISTALLINS DE LA STRUCTURE SPINELLE

Les monocristaux d'aluminate de magnésium dopés avec les éléments de transition du groupe du fer (0,5 à 1 % en poids) sont généralement colorés. L'interprétation de leurs propriétés optiques par le modèle du champ cristallin permet de localiser l'ion "actif" et d'étudier la symétrie locale du site occupé.

II.1 - Notion de champ cristallin

A - Approximation du champ cristallin dans le cas des éléments du groupe du fer (... $3d^n$)

L'hypothèse du champ cristallin / VAN VLECK, 1932 / consiste à remplacer l'environnement d'un ion dans un cristal par un potentiel électrostatique isosymétrique du site considéré. Ce modèle n'est valable que si les fonctions d'onde des électrons "optiques" (... $3d^n$) sont peu différentes de celles de l'ion libre.

Cette approximation est correctement justifiée dans le cas des structures ioniques où les fonctions d'ondes des atomes voisins se recouvrent peu, et où les effets coulombiens sont prépondérants.

Pour évaluer l'effet du champ cristallin sur un ion paramagnétique ... $3d^n$, les termes de l'hamiltonien total du système sont classés en valeurs décroissantes / MARGERIE, 1965 - WINTER, 1965 /.

$$\mathcal{H} = H_c + V_e + V_c + V_{s.o} + V_m \quad (\text{II.1})$$

H_c est l'énergie de "configuration" ($3 d^n \longrightarrow 3 d^{n-1} 4 p$). Elle est de l'ordre de l'énergie d'excitation d'un électron ($\simeq 10^5 \text{ cm}^{-1}$),

H_e est l'énergie électrostatique entre les électrons d'une même configuration, couplés pour donner divers termes spectroscopiques séparés par des différences d'énergie de $\simeq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Domaine du visible),

H_c est l'interaction des électrons "actifs optiquement" avec le champ cristallin qui décompose les termes de l'ion libre en niveaux séparés de 10^3 ou 10^4 cm^{-1} ,

$V_{s.o}$ est le couplage spin-orbite ($\lambda L S$) ($\simeq 10^2 \text{ cm}^{-1}$),

V_m est l'action éventuelle du champ magnétique externe ($\simeq 1 \text{ cm}^{-1}$).

Dans le cas de l'ion libre, en considérant uniquement la configuration d'énergie la plus basse, et en appliquant les règles d'addition des moments angulaires, il est possible de connaître tous les termes issus d'une configuration. Le terme fondamental est déterminé par la règle de HUND (S maximum, puis L maximal).

Les énergies relatives des termes dépendent des deux paramètres de RACAH (1943) B et C qui sont des combinaisons linéaires des intégrales de Slater F_2 et F_4 :

$$C = 35 F_4 \quad \text{et} \quad B = F_2 - 5 F_4$$

Les données spectroscopiques des ions libres du groupe du fer sont tabulées en Annexe I (Tableau A.I).

Le champ cristallin V_c possédant les mêmes éléments de symétrie que l'environnement de l'ion, peut se décomposer en $V_{\text{cubique}} + V_{\text{axial}}$.

1 - Dans une symétrie cubique, tous les termes spectroscopiques des électrons d^n sont décomposés par le champ cristallin suivant des niveaux qui se transforment comme les cinq représentations irréductibles du groupe cubique O ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ / BETHE, 1929 /) et sont donnés dans l'Annexe I (Tableaux II.A et III.A) *.

V_{cubique} lève la dégénérescence d'ordre 5 du niveau monoélectronique $3d^1$ en donnant un doublet ($d_{x^2-y^2}$ et $d_{3z^2-r^2}$) qui se transforme comme e_{2g} (Γ_3) et un triplet (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) qui se transforme comme t_{2g} (Γ_5) dont la différence d'énergie est représentée par $10 D_q$ ou Δ .

Le paramètre D_q mesure l'intensité de la composante cubique du champ cristallin **

$$D_q = \frac{W(d, e_{2g}) - W(d, t_{2g})}{10} \quad (\text{II.2})$$

* La décomposition des niveaux par l'interaction spin-orbite en multiplets qui se transforment comme les trois représentations spécifiques du groupe cubique double O^+ , $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$, est indiquée sur le Tableau III.A.

** D_q est positif pour la symétrie O_h et négatif pour T_d . Dans la suite du texte nous considérons toujours les valeurs absolues de D_q .

Dans une symétrie octaédrique, par suite de la répulsion coulombienne, le niveau Γ_5 a une énergie inférieure à celle du niveau Γ_3 . Cette disposition est inversée dans le cas d'une symétrie tétraédrique (figure 13).

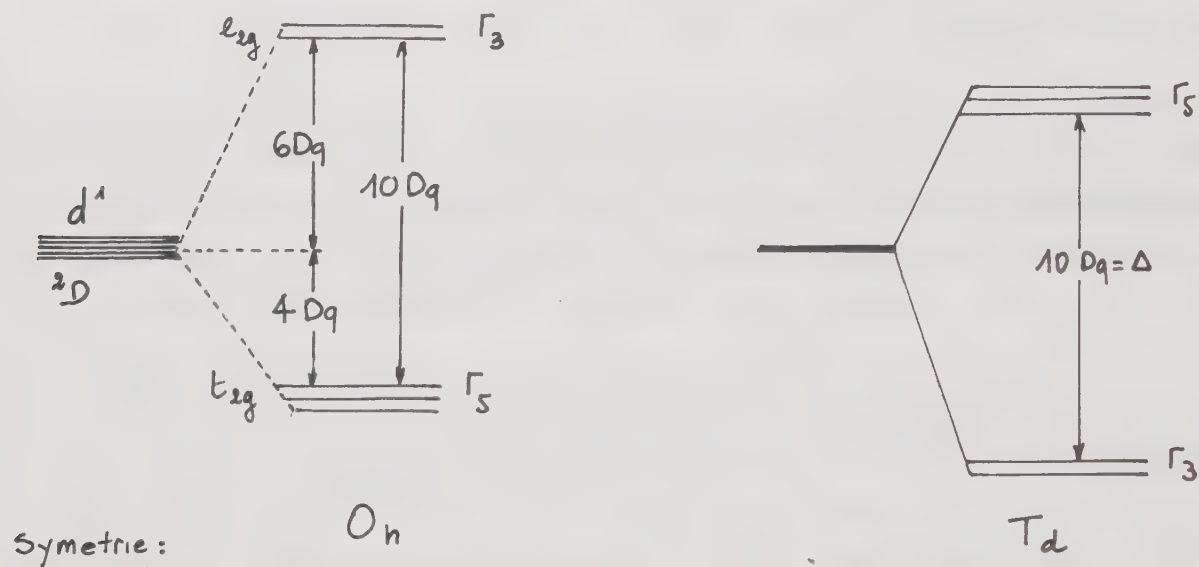


Figure 13

Les énergies des niveaux issus de la décomposition du terme fondamental pour les éléments (... $3d^n$) sont indiquées en Annexe I (Tableau IV.A).

Dans l'hypothèse des charges ponctuelles (les ions voisins sont remplacés par des charges ponctuelles), le potentiel coulombien est de la forme :

$$V_c = \sum_{i, l, m} r_i^{-l} B_l^m Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (II.3)$$

$(\theta_i, \varphi_i, r_i)$ sont les coordonnées sphériques des électrons i , Y_l^m l'harmonique sphérique et B_l^m coefficient qui dépend de la symétrie de la matrice).

Le paramètre D_q peut être approximé par :

$$D_q \simeq \frac{\alpha}{d_i^n} \quad (n \quad 5 \text{ à } 6)$$

(α coefficient dépend des B_1^m et r_i^1 , d_i représente la distance cation-anion) / FIGGIS, 1966 /. On démontre / BALHAUSEN, 1956 / qu'il existe une relation très simple entre les valeurs des paramètres D_q d'un octaèdre et d'un tétraèdre réguliers constitués des mêmes anions et cations :

$$\boxed{D_q \text{ } O_h = \frac{9}{4} D_q \text{ } T_d} \quad (\text{II.4})$$

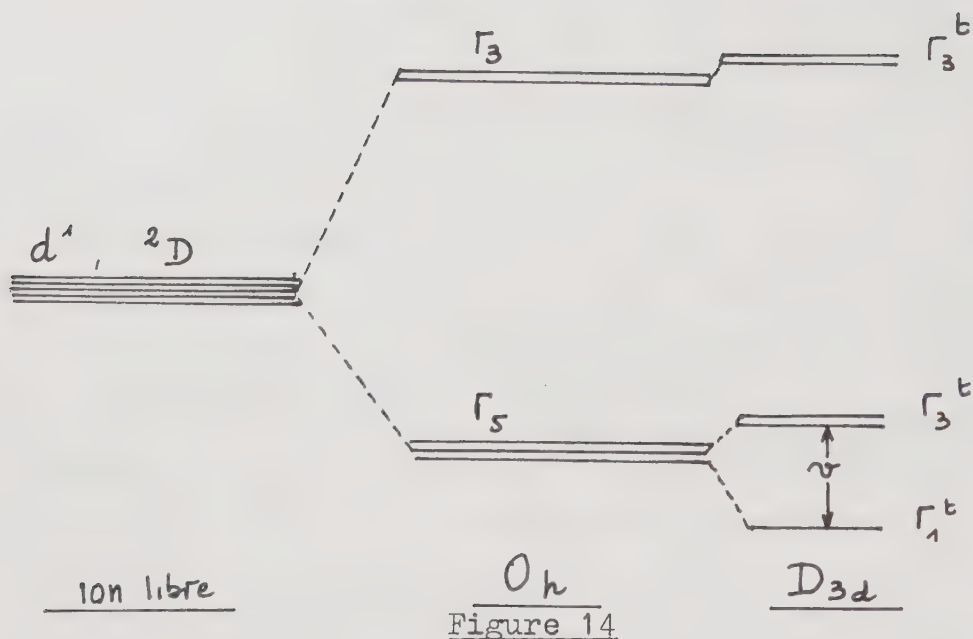
Cette relation permet une distinction rapide entre un site T_d et un site O_h .

2 - V_{axial} lève la dégénérescence d'ordre 3 des triplets Γ_5 en donnant un singulet et un doublet qui se transforment respectivement comme Γ_1^t et Γ_3^t . Leur séparation donne une mesure approximative de $\mathcal{V}$, composante axiale du champ cristallin (figure 14) :

$$W(d, \Gamma_5, \Gamma_1^t) - W(d, \Gamma_5, \Gamma_3^t) = \frac{5}{6} \mathcal{V} - \frac{5}{D_q} + \left[(5 D_q + \frac{1}{6} \mathcal{V})^2 + \mathcal{V}'^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$W(d, \Gamma_5, \Gamma_1^t) - W(d, \Gamma_5, \Gamma_3^t) \neq \mathcal{V} \quad (\text{II.5})$$

Les valeurs des deux paramètres D_q et $\mathcal{V}$ dépendent de la nature de l'ion paramagnétique et des caractéristiques géométriques locales du site étudié.



En négligeant le couplage spin-orbite, et les composantes non cubiques du champ cristallin, les positions des niveaux excités dépendent uniquement des paramètres D_q , B et C, et sont obtenues en diagonalisant les éléments de matrice de l'opérateur $V_e + V_c$ entre les fonctions d'onde de base de la configuration donnée / SUGANO, 1954 / (Voir Annexes II et III.A).

B - Règles de sélection des transitions dipolaires électriques

- 1) Pour un ion libre $J = 0, \pm 1$ ($0 \leftrightarrow 0$ exclus)
 changement de parité (Règle de Laporte)

Dans la limite du couplage L-S pur, des règles de sélection s'ajoutent, même pour un ion libre

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ exclus})$$

$$\Delta J = 0$$

2) Pour un ion "dopant", les transitions interdites pour un ion libre peuvent devenir faiblement permises suivant la symétrie du potentiel cristallin si, par exemple :

- Le potentiel cristallin V_c possède une composante impaire statique (T_d) et mélange à la fonction d'onde des niveaux pairs de la configuration fondamentale, une faible partie des fonctions d'ondes des états excités impairs appartenant à une autre configuration. L'évaluation du mélange 3d-4p permet de déduire la force d'oscillateur ($f_{os} \simeq 10^{-3}$).

- Le potentiel V_c est centrosymétrique (O_h ou D_{3d}), les vibrations impaires du réseau permettant alors un très faible mélange 3d-4p / SUGANO, 1960 / ($f_{os} \simeq 10^{-4}$). L'intensité des transitions dépend dans ce cas fortement de l'agitation thermique.

Enfin, comme dans l'ion libre, la règle de sélection $\Delta S = 0$ est levée par le couplage spin-orbite. Les transitions interdites de spin sont extrêmement faibles ($f_{os} \simeq 10^{-6}$).

3) La représentation irréductible du groupe des éléments de symétrie du site cristallin impose également des règles de sélection d'autant plus strictes que la symétrie du site étudié est plus haute. Le tableau V_A (Annexe I) montre suivant quelle représentation irréductible des groupes O_h , O et T_d se transforment les composantes de l'opérateur dipole électrique.

Le tableau II.1 ci-après indique l'ordre de grandeur de la force d'oscillateur suivant le type de transition.

TABLEAU II.1

/ FIGGIS, 1966 /

Type de transition	f_{os} Force d'oscillateur	$*\alpha$ (cm ⁻¹) Coefficient d'absorption
Ion libre $\Delta S = 0$	$\approx 10^{-1}$	$\approx 10^4$
Permise de spin $\Delta S = 0$ - Interdite LAPORTE (Potentiel IMPAIRE STATIQUE (T_d))	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^2$
Permise de spin $\Delta S = 0$ - Interdite LAPORTE (Potentiel IMPAIRE DYNAMIQUE (O^h-D_{3d}))	$\approx 10^{-4}$	≈ 10
Interdite de spin $\Delta S \neq 0$ Interdite LAPORTE	$\approx 10^{-6}$	≈ 0.1
<u>Transitions permises</u> <u>Symétrie T_d</u> (D.E $\rightarrow \Gamma_5$) <u>Symétrie O</u> (D.E $\rightarrow \Gamma_4$)		
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$		
$\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4$		
$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4 + \Gamma_5$		
$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$		
$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$		
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$		
$\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_5$		
$\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4 + \Gamma_5$		
$\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$		
$\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$		

* Environ 0,5 à 1 % "d'ion actif" dans la matrice.

II.2 - Application de la théorie du champ cristallin à la structure spinelle

La différence entre l'énergie de stabilisation due au potentiel cristallin dans un octaèdre et dans un tétraèdre a permis à DUNITZ-ORGEL (1957) et MAC CLURE (1957) de prévoir la localisation des cations (... $3d^n$) entre les sites A et B de la structure (Voir annexe I, Tableau VI.A). Par exemple les ions Cr^{3+} , V^{3+} , Ni^{2+} occupent préférentiellement les sites B, tandis que les ions Co^{2+} et Mn^{2+} sont indifférents.

Nous avons étudié optiquement des monocristaux d'aluminate de magnésium dopés avec ces éléments de transitions.

Les valeurs de D_q et de l'intensité des transitions, obtenues par des mesures d'absorption à température ambiante sur un spectromètre CARY 14, permettent de localiser les ions.

De plus, l'étude de l'évolution des intensités des transitions en fonction de la température (entre 4°K et 950°K) permet de distinguer entre la présence et l'absence d'un centre de symétrie et de confirmer les localisation entre les sites A et les sites B.

Enfin la symétrie locale des sites A et B peut être déduite des spectres de résonance électronique paramagnétique (mesure du paramètre 2D de séparation en champ nul) et d'absorption optique (mesure de ν).

La variation expérimentale des paramètres locaux D_q , ν 2D en fonction de la composition de la matrice est systéma-

tiquement comparée avec la variation calculée d'après les données moyennes déterminées par diffraction X.

Tous les calculs sont faits dans l'hypothèse des charges ponctuelles ($D_q = \frac{\alpha}{d_i^n}$ $n \simeq 5$ à 6). Pour justifier ce modèle, il est possible d'évaluer le coefficient n en faisant varier d_i avec la température / MAC CLURE, 1962 /. Le rapport de la variation relative de l'énergie d'un niveau avec la température : $\frac{\partial E}{E \partial T}$ et du coefficient de dilatation linéaire $\frac{\partial d}{d \partial T}$ fournit directement n .

L'énergie d'un niveau peut s'écrire :

$$E = a D_q + b \quad (\text{voir Annexe V})$$

a et b dépendant du type de transition. Par exemple en champ faible, les transitions dues à l'ion Co^{2+} en symétrie T_d sont de la forme :

$$\Gamma_2 (^4F) \longrightarrow \Gamma_5 (^4F) : E = 10 D_q$$

$$\Gamma_2 (^4F) \longrightarrow \Gamma_4 (^4F) : E = 18 D_q$$

$$\Gamma_2 (^4F) \longrightarrow \Gamma_4 (^4P) : E = 12 D_q + 15 B$$

Il est donc possible d'exprimer les dérivées logarithmiques de E et de D_q .

$$\frac{\partial (E - b)}{E - b} = \frac{\partial D_q}{D_q} \quad \text{et} \quad \frac{\partial D_q}{D_q} = -n \frac{\partial d}{d}$$

D'où l'on déduit :

$$n = \frac{\frac{\partial (E - b)}{\partial T} \cdot (E - b)^{-1}}{\frac{\partial d}{\partial T} \cdot d^{-1}}$$

(II.6)

CHAPITRE III

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES IONS DE TRANSITION DANS LA STRUCTURE SPINELLE

L'interprétation "qualitative" des spectres d'absorption optique des spinelles dopés permet de classer les ions dopants en trois catégories :

I. Les ions localisés uniquement en site A (Co^{2+} et Mn^{2+}) pour lesquels :

- Les intensités des transitions permises de spin sont importantes et insensibles à la température.
- Les valeurs des paramètres du champ cristallin D_q sont faibles et correspondent approximativement aux $\frac{4}{9}$ de celles des mêmes ions en symétrie O_h .
- Les positions des transitions sont totalement indépendantes de la composition de la matrice, ce qui est compatible avec l'individualité des sites A.

2. Les ions localisés uniquement en site B (V^{3+} et Ni^{2+}) pour lesquels :

- Les intensités des transitions sont généralement faibles et très sensibles à la température.
- La valeur de la composante cubique du champ cristallin D_q est importante ($D_q \simeq 1\,000\text{ cm}^{-1}$).

- Le champ cristallin comporte une composante axiale qui entraîne une décomposition partiellement résolue des transitions optiques.
- Les positions des transitions dépendent de la composition de la matrice, ce qui est compatible "a priori" avec la "prise de moyenne" des sites B : le champ cristallin en un site B est influencé par la distribution des cations occupant les sites A voisins.

3. Les ions localisés en sites A et B (Cr^{3+}). Dans ce cas :

- Le nombre et l'ordre des transitions dépendent de la composition de la matrice.
- La position des transitions dues aux Cr^{3+} en sites B varie avec x , tandis que celle des transitions dues aux Cr^{3+} en site A est invariable.

Les spinelles stoechiométriques sont rouges (Cr^{3+} en site B) et les spinelles lacunaires sont verts (Cr^{3+} en site A et B).

Dans l'hypothèse du champ "faible" il est possible d'identifier les transitions et de déterminer l'évolution de D_q , et ν pour les sites B (D_{3d}) en fonction de la composition de la matrice.

III.1 - Etude spectroscopique des spinelles dopés au Co^{2+} et au Mn^{2+} (Site A)

A - Etude optique de l'ion Co^{2+}

Les monocristaux d'aluminate de magnésium dopés au Co^{2+} (0,1 % en poids) sont fortement colorés en violet. Leurs spectres comportent une bande d'absorption (I) d'intensité faible à $4\,200\text{ cm}^{-1}$; deux bandes (II et III) très intenses et structurées respectivement à $7\,200\text{ cm}^{-1}$ et $17\,500\text{ cm}^{-1}$, huit bandes très faibles dans l'ultra-violet (figure 15) / DRIFFORD, 1966 /.

Les très fortes intensités des bandes II et III montrent que les transitions correspondantes sont de type dipolaire électrique. Comme ces transitions sont interdites en site octaédrique (D_{3d}), on peut en déduire que les ions Co^{2+} occupent des sites tétraédriques, ce qui est confirmé par le comportement thermique.

Dans ces conditions les bandes I et II sont attribuées aux transitions $\Gamma_2(^4F) \rightarrow \Gamma_5(^4F)$ et $\Gamma_2(^4F) \rightarrow \Gamma_4(^4F)$, et la bande III à la transition $\Gamma_2(^4F) \rightarrow \Gamma_4(^4P)$. La faible intensité de la bande I par rapport aux bandes II et III s'explique par l'interdiction des transitions $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_5$ en symétrie T_d .

- Calcul des paramètres D_q , B et C

Les énergies relatives des niveaux issus du terme 4F , calculées au premier ordre (en négligeant les éléments de matrice du potentiel cristallin entre $\Gamma_4(^4F)$ et $\Gamma_4(^4P)$) sont / GRIFFITH, 1961 / :

$$W(\Gamma_2) = -12 D_q \quad W(\Gamma_5) = -2 D_q \quad W(\Gamma_4) = +6 D_q$$

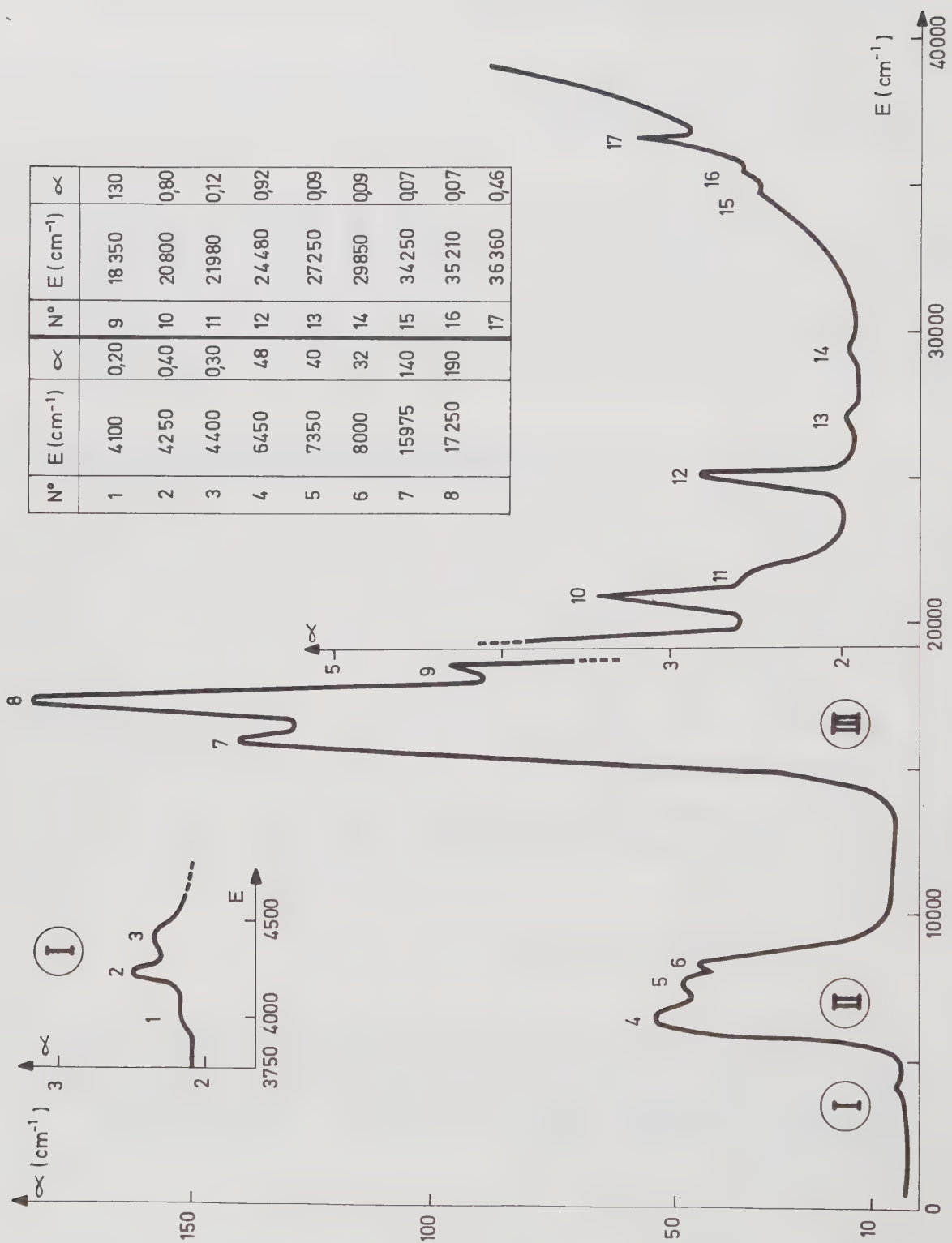


Fig.15-Spectre optique de l'ion Co^{2+}

Les positions des bandes observées, qui vérifient :

$$\Gamma_2 \xrightarrow[18 D_q]{7\ 200\ (\text{cm}^{-1})} \Gamma_4 = \Gamma_2 \xrightarrow[10 D_q]{4\ 200\ (\text{cm}^{-1})} \Gamma_5$$

justifient l'interprétation du spectre et donnent :

$$D_q = 410 \pm 10\ \text{cm}^{-1}$$

Dans les complexes octaédriques $D_{q_{O_h}}^{Co^{2+}} \approx 960\ \text{cm}^{-1}$
 / LOW, 1958 / soit pour un complexe tétraédrique :

$$D_{q_{T_d}}^{Co^{2+}} \approx \frac{4}{9} D_{q_{O_h}}^{Co^{2+}} \approx \underline{430\ \text{cm}^{-1}}$$

La valeur trouvée confirme que les ions Co^{2+} occupent essentiellement des sites A en accord avec les résultats obtenus par ⁴PAPPALARDO (1961), WEAKLIEM (1962), PELLETIER-ALLARD (1965) dans d'autres structures où les seuls sites cationiques sont tétraédriques ($D_q = 390\ \text{cm}^{-1}$ dans ZnO).

Les éléments de la matrice d'énergie de la configuration d^7 sont donnés en Annexe II.A / SUGANO TANABE, 1954 /. Ils nous ont permis de calculer, grâce à un ordinateur (IBM 7090), les positions des niveaux d'énergie des transitions Γ_i ($^2F...$) et Γ_i ($^4F...$) en faisant varier simultanément D_q de 400 à 420 cm^{-1} , B de 750-850 cm^{-1} et C de 3 000 à 4 000 cm^{-1} . Toutes les transitions observées ($\Delta S = 0$ et $\Delta S = 1$) sont identi-

fiées * (figure 16) et les valeurs de D_q , B et C qui minimisent l'écart type :

$$\sigma^2 = \sum_{n=1}^N \frac{(E_{th}^i(n) - E_{exp}^i(n))^2}{N}$$

(E^i représente l'énergie du $i^{\text{ème}}$ niveau)

sont :

$$\underline{D_q = 410 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad B = 800 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad C = 3\,800 \text{ cm}^{-1}}$$

Les énergies des niveaux calculées et observées, ainsi que les positions relatives des différents termes de l'ion Co^{2+} sont présentées sur le Tableau III.1. Les valeurs expérimentales de B et C sont plus faibles que pour l'ion libre : ces réductions sont généralement attribuées à un certain degré de covalence.

- Structure fine

La structure des bandes d'absorption $\Gamma_5(^4F)$, $\Gamma_4(^4F)$ et $\Gamma_4(^4P)$ de Co^{2+} en symétrie tétraédrique est généralement attribuée au couplage spin-orbite / WEAKLIEM, 1962 /. A partir des positions des 4 multiplets Γ_6 , Γ_7 et 2 Γ_8 de $\Gamma_4(^4F)$ mis en évidence à 4°K et 77°K, nous avons déterminé une valeur très approximative et anormalement élevée de λ ($|\lambda| \approx 250 \text{ cm}^{-1}$). Les relations nécessaires pour ce calcul sont données en Annexe II.B.

* L'identification des niveaux interdits de spin d'énergie élevée ($> 30\,000 \text{ cm}^{-1}$) peut être incertaine du fait de l'influence importante de la configuration excitée.

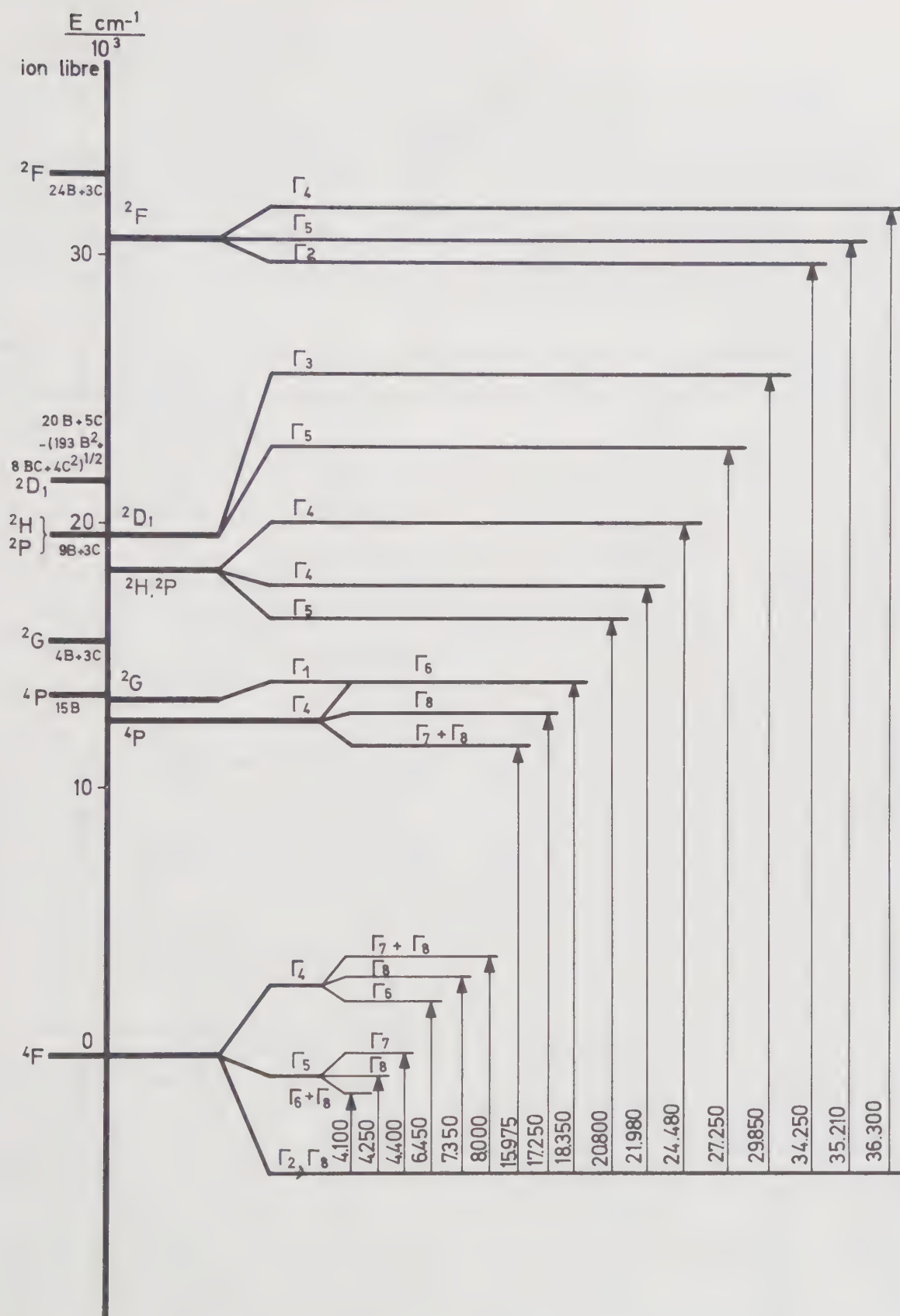


Fig. 16 - Niveaux d'énergie de l'ion CO^{2+} dans le spinelle

TABLEAU III.1
Paramètres du champ cristallin et niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+}
dans un spinelle (cm^{-1})

Co^{2+}	D_q	B	C	E(4P)	E(2G)	E($^2H, ^2P$)	E(2D)	E(2F)
Ion libre		970	4500	14650	17380	22140	30300	36800
Ion dans MgAl_2O_4 (T_d)	410	800	3800	12000	14600	18600	25280	30600
Niveaux	Calculés				Observés			
Γ_5 (2D_2)	55.920							
Γ_3 (2D_2)	54 324							
Γ_4 (2F)	36 454				36 360			
Γ_5 (2F)	35 169				35 210			
Γ_2 (2F)	34 700				34 300 ?			
Γ_3 (2D_1)	29 334				29 850			
Γ_5 (2D_1)	26 954				27 250			
Γ_4 (2H)	25 781							
Γ_4 (2P)	24 603				24 480			
Γ_3 (2H)	23 680							
Γ_4 (2H)	21 850				21 980			
Γ_5 (2H)	20 778				20 800			
Γ_5 (2H)	19 533							
Γ_1 (2G)	18 700							
Γ_4 (4P)	17 194							
Γ_4 (2G)	16 908				17 200			
Γ_3 (2G)	16 342							
Γ_4 (4F)	7 106							
Γ_5 (4F)	4 100							
Γ_2 (4F)	0				4 100 - 4 250 - 4 400			
					0			

B - Etude optique de l'ion Mn^{2+}

Les monocristaux d'aluminate de magnésium dopés au Mn^{2+} (1 à 2 % en poids) sont très peu colorés : le niveau fondamental

Γ_1 (6S) de la configuration d^5 étant le seul sextuplet, les transitions sont donc interdites de spin Γ_1 $^6S \rightarrow \Gamma_i$ (4G , 4D , 4P , 4F) ($\Delta S = 1$) et d'intensités très faibles.

Les spectres optiques contiennent cinq transitions facilement identifiables à partir du diagramme de TANABE et SUGANO (1954) (figure 17).

- Calcul des paramètres D_q , B et C

Les éléments de la matrice d'énergie de la configuration d^5 , nécessaires au calcul de la position des niveaux Γ_i (4G , 4D , 4P , 4F) sont donnés en Annexe III.A.

A partir des transitions Γ_1, Γ_3 (4G) et Γ_3 (4D) indépendantes de D_q , il est possible de calculer B et C : le rapport trouvé ($C/B \approx 5,5$) semble trop élevé d'après les conclusions de SUGANO sur les éléments de transitions ... $3d^n$ où $4 \leq B/C \leq 5$. Nous avons donc adopté le principe de calcul de ROUSSEAU (1966) qui ajuste B et D_q suivant la méthode des moindres carrés en fixant, à priori $\frac{C}{B} = 4,5$.

TABLEAU III.3
Paramètres du champ cristallin de Mn^{2+}

x	0	0,600	0,600 ROUSSEAU, 1966	Ion libre
$D_q \sigma^{-1}$	495	500	496	0
B	700	710	709	860
C	3150	3200	3190	3844

SPECTRE OPTIQUE DE Mn^{2+} DANS LE SPINELLE DE COMPOSITION $x = 0.600$

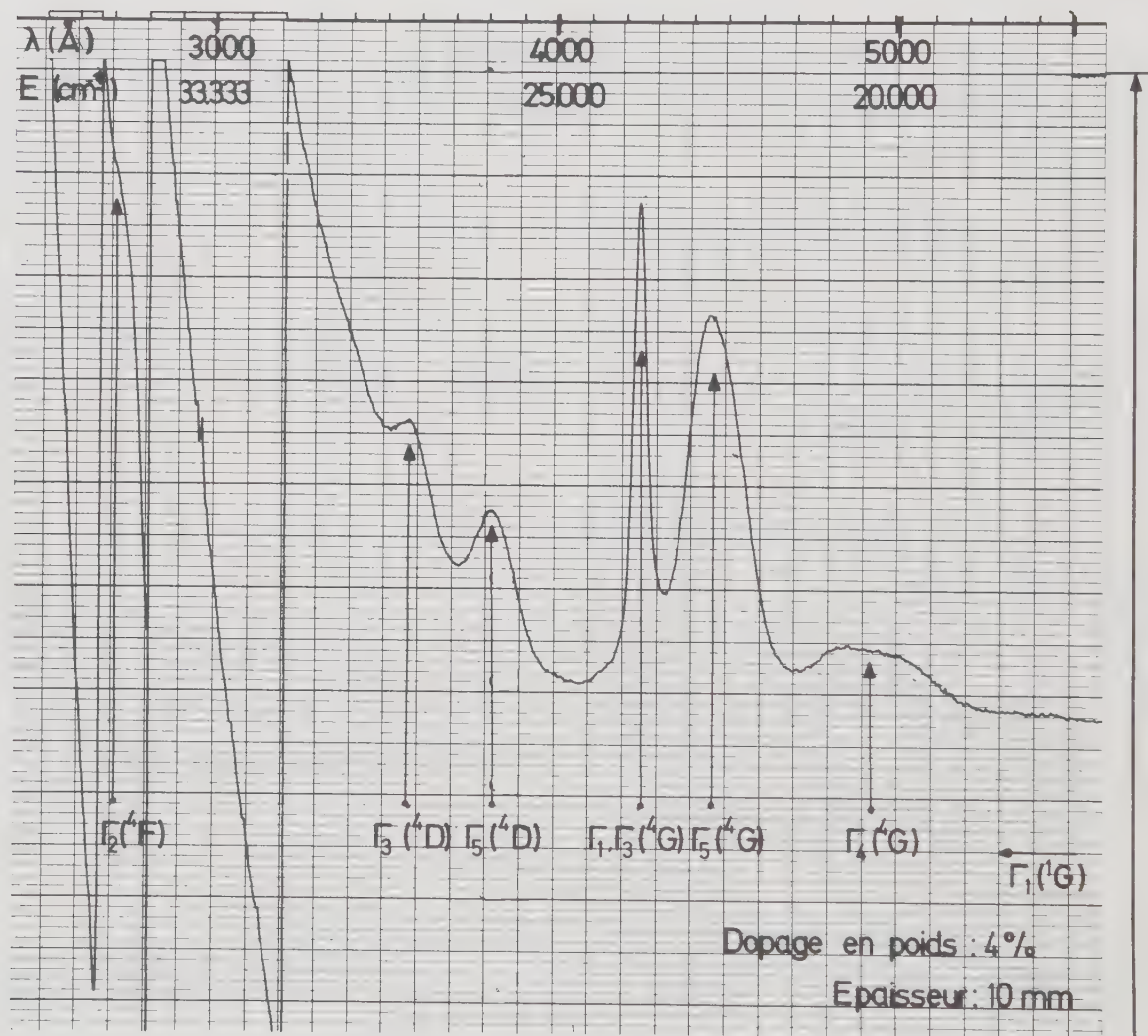


Fig. 17

Les diagrammes d'énergie calculés et observés, représentés figure 18, montrent un accord convenable.

La valeur expérimentale trouvée $D_q \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ correspond approximativement aux $\frac{4}{9}$ de celle donnée par SUGANO dans le composé $\text{Mn Cl}_2, 6 \text{ OH}_2$ où l'ion Mn^{2+} est entouré d'un octaèdre d'oxygène ($D_q = 1\,230 \text{ cm}^{-1}$).

Les ions Mn^{2+} occupent donc essentiellement les tétraèdres
/ ROMELIJN, 1953 - ROUSSEAU, 1966 /.

C - Etude optique des ions Co^{2+} et Mn^{2+} en fonction de la température

L'intensité des transitions de ces ions localisés dans les sites A (potentiel impair statique) est pratiquement constante entre 77°K et 950°K.

La variation relative de l'énergie des niveaux en fonction de la température justifie l'interprétation des spectres à partir du modèle ponctuel.

Pour l'ion Co^{2+} (composition de la matrice $x = 0$ et $x = 0,600$)

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} \left(\Gamma_4 (^4F) \right) \approx 0,35 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{K} \quad (\text{Tableau III.3})$$

On déduit $n \approx 5,5$ d'après la relation (II.6).

La variation de la largeur à mi-hauteur des transitions en fonction de la température suit une loi expérimentale de la forme :

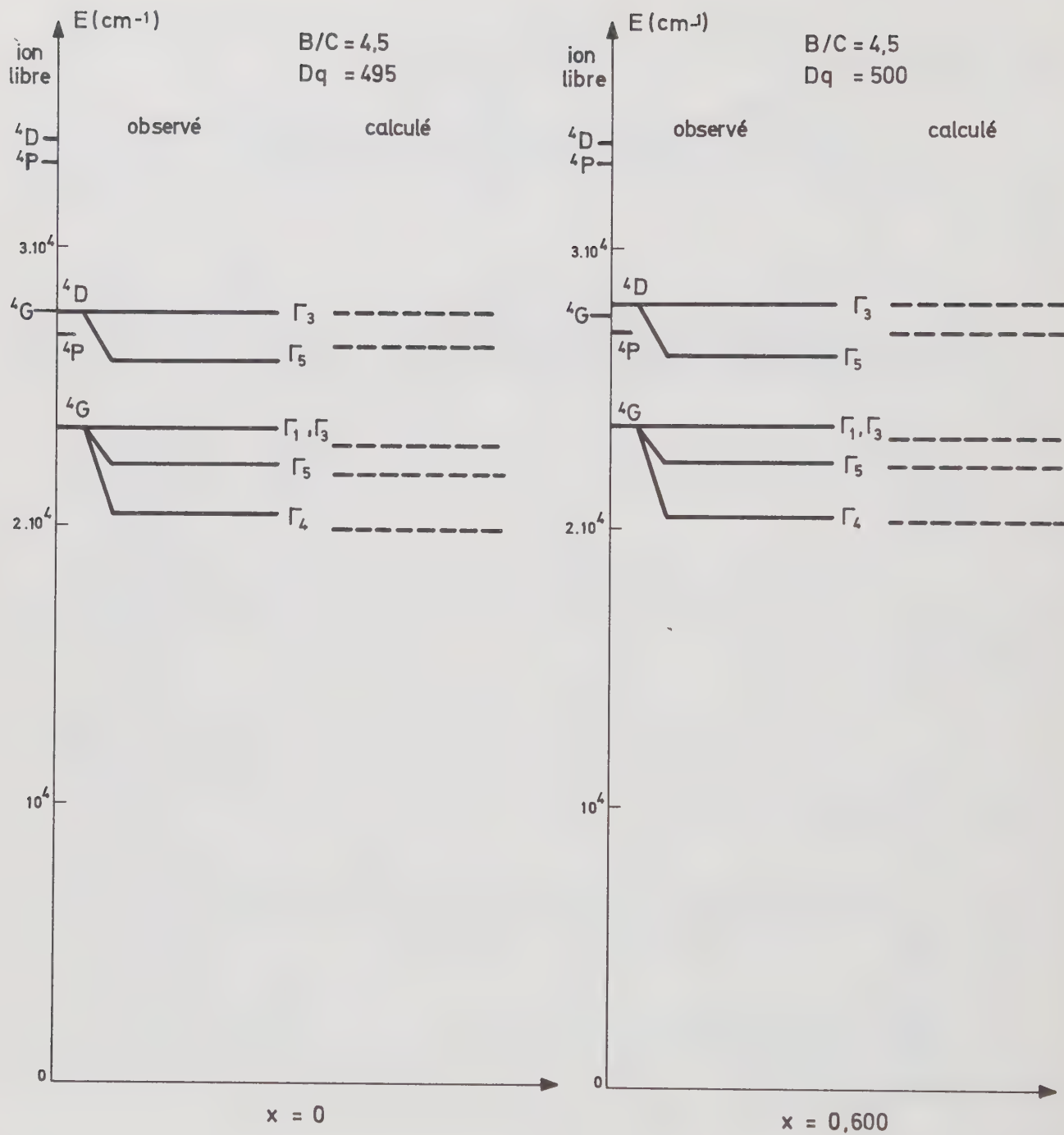


Fig.18 _Niveaux d'énergie de l'ion Mn^{2+} dans les spinelles

$$W_T = W_0 (1 + e^{-\Theta/T})^{1/2}$$

W_T représente la largeur à mi-hauteur à T °K,

W_0 représente la largeur à mi-hauteur à 0°K,

Θ représente en °K l'énergie des vibrations paires et impaires du réseau ($\Theta = \frac{h\nu}{k}$).

Dans l'approximation harmonique des "coordonnées de configuration", la variation de la demi largeur est en $(\coth \frac{\Theta}{2T})^{1/2}$. Cette variation est vérifiée sur les centres F / WILLIAMS et HEBB, 1951 / , mais nos résultats expérimentaux s'écartent notablement de cette loi (figure 19).

Il faut donc admettre une forte anharmonicité des vibrations du réseau / ENGLMANN, 1960 / et un potentiel du type POSCHL-TELLER (1933). L'énergie moyenne des modes en interaction est de l'ordre de 720°K soit 500 cm^{-1} ($\Theta_{\text{Debye}} \simeq 900^\circ\text{K}$ / KING, 1953 /).

TABLEAU III.3

Evolution de la transition $\Gamma_2 ({}^4F) \longrightarrow \Gamma_4 ({}^4F)$ de l'ion Co^{2+} dans un spinelle $x = 0,600$ en fonction de la température

T °K	λ moyen (Å)	E (cm^{-1})	W_T (cm^{-1})	Intensité * (Unités arbitraires)
77	14 000	7 147	1 115	45
298	14 050	7 117	1 170	46
558	14 325	6 975	1 245	45
723	14 450	6 920	1 287	44
823	14 570	6 865	1 320	45
923	14 600	6 850	1 345	46

* Les intensités sont obtenues par planimétrie.

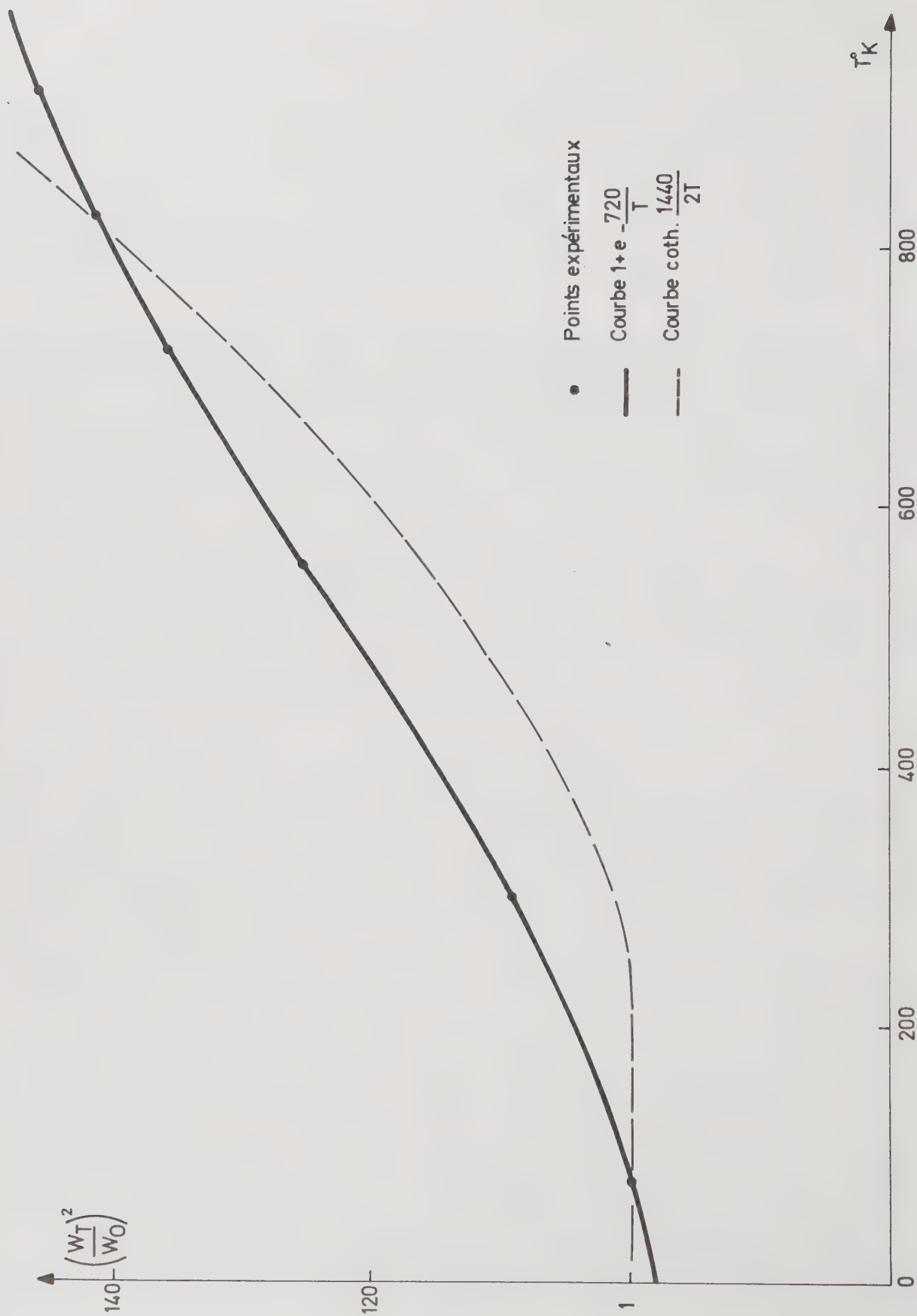


Fig. 19_Variation de la demi-largeur W de la transition $\Gamma_2^4(F)$ de Co^{2+} en fonction de la température.

D - Résonance électronique paramagnétique de l'ion Mn^{2+}

L'intérêt d'une étude de R.E.P., plus sensible que les techniques d'absorption optique, est de confirmer la localisation du Mn^{2+} en sites A, mais surtout de montrer que la symétrie locale T_d n'est qu'approchée et que le désordre s'accroît avec l'écart à la stoechiométrie.

L'ion Mn^{2+} est caractérisé par une structure "hyperfine" due à l'interaction avec le spin du ^{55}Mn ($I = 5/2$). Nous avons mis en évidence, sur des aluminates de magnésium de composition $x = 0$ et $x = 0,600$ très faiblement dopés (0,05 à 0,1 % en poids) les six raies hyperfines permises ($\Delta m = 0$) et 10 raies hyperfines "interdites" ($\Delta m = \pm 1$) autour de $g = 2$ (figure 20). L'allure générale des spectres, pris à température ambiante est identique, bien que les raies soient plus fines pour le spinelle stoechiométrique.

Un des éléments les plus importants du spectre est la présence de raies correspondant aux transitions interdites $\Delta m = \pm 1$. Leurs intensités sont moyennes et elles sont symétriques par rapport au centre des deux transitions permises voisines $\Delta m = 0$ (figure 20).

Ceci s'interprète par la présence de la seule transition électronique $M_S = \frac{1}{2} \longleftrightarrow M_S = -\frac{1}{2}$ / BLEANEY, 1961 - WALDNER, 1962 /. Les autres transitions électroniques $\Delta M = \pm 1$ sont très sensibles au paramètre de déformation axiale et leurs disparitions ("lavage") sont liées à un élargissement très important provoqué par le caractère aléatoire des déformations locales.

R.E.P DU Mn^{2+} DANS LES SPINELLES DE COMPOSITION : $x=0$ et $x=0.600$

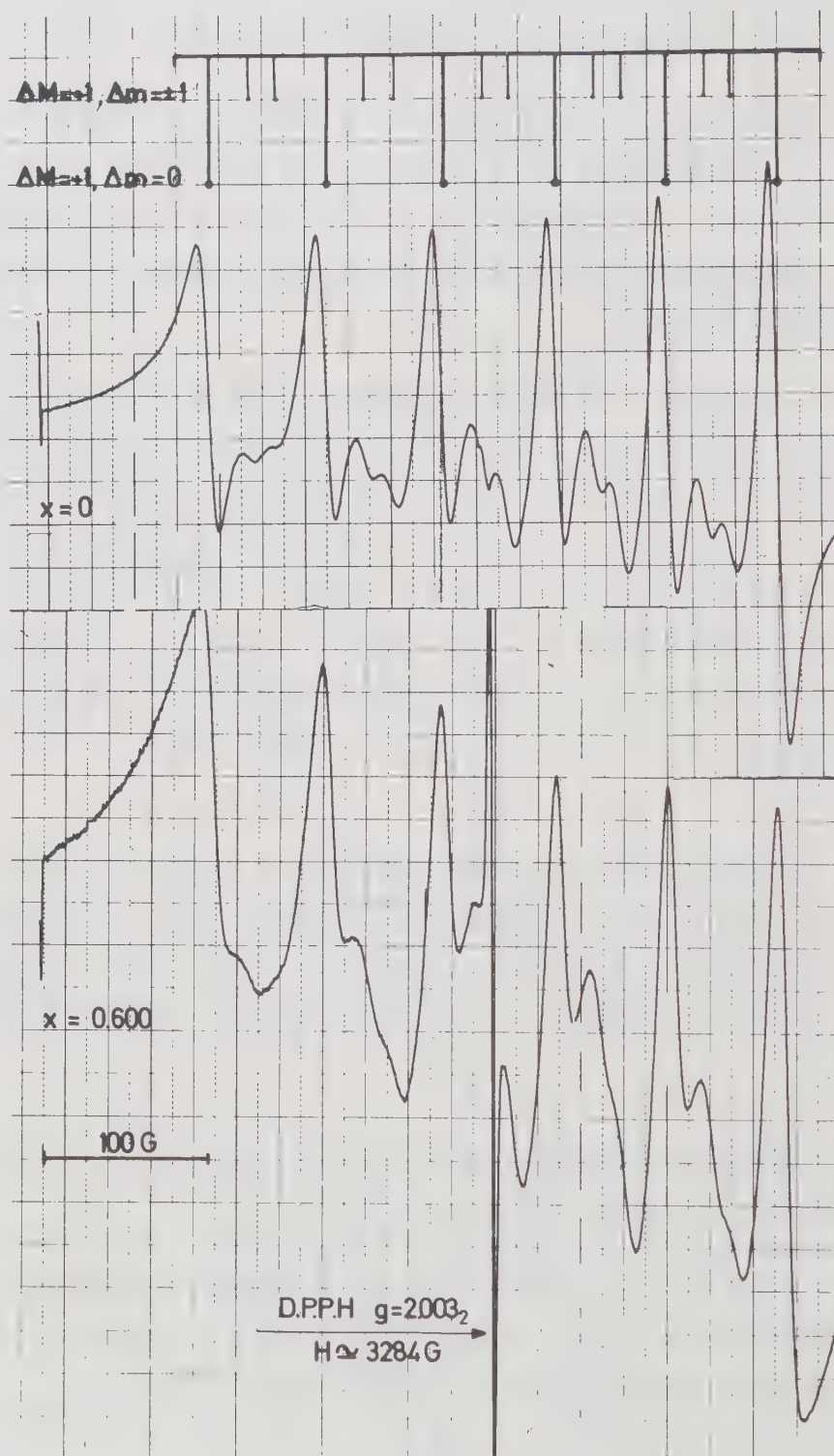


Fig. 20

Ce désordre local peut s'interpréter :

- dans les aluminates de magnésium lacunaires par l'occupation désordonnée des douze seconds voisins (sites B) par les Al^{3+} et les lacunes. Chaque ion Mn^{2+} est dans un champ cristallin qui contient une composante non cubique variable en grandeur et en direction.
- dans les spinelles stoechiométriques par un léger taux d'inversion ($\lambda = 0,10$ / STOLL, 1964 /).

Le paramètre moyen de déformation axial $\langle D \rangle$ entre les deux compositions étudiées permet de suivre l'évolution du désordre local.

- Calcul des constantes de l'hamiltonien de spin

Toutes les relations nécessaires à la détermination des constantes (A : couplage hyperfin ; D : déformation axiale ; P : couplage quadrupolaire électrique) ainsi que les calculs intermédiaires sont donnés en Annexe III.B / WALDNER, 1962 /.

Le tableau III.4 ci-dessous présente les valeurs des différentes constantes de l'hamiltonien de spin en symétrie axiale de Mn^{2+} . *

x	g	A (G)	$\langle D \rangle$ (G)	$\langle P \rangle$ (G)
0	$2,00_3$	- 79	~ 80	$\sim 0,2$
0,600	$2,00_5$	- 79	~ 130	$\sim 1,5$
Spinelle naturel /WALDNER, 1962/	$2,00_{15}$	80,7	70	2

* La séparation moyenne des doublets "interdits" $\langle \Delta H_i \rangle$ dépend de S. Pour $S = 5/2$ (Mn^{2+}) $\langle \Delta H_i^{cal} \rangle \approx 18.80$ G. Les mesures expérimentales donnent $\langle \Delta H_i^{obs} \rangle = 18,60 \pm 0,20$ G et confirment la présence d'ions Mn^{2+} divalents.

Bien que les valeurs de $\langle D \rangle$ et de $\langle P \rangle$ soient très approximatives, le sens de leurs variations en fonction de la composition est significatif :

Le désordre local des sites A est bien plus important dans les spinelles lacunaires.

III.2 - Etude spectroscopique des spinelles dopés au V^{3+} et au Ni^{2+} (Site B)

A - Etude optique de l'ion V^{3+}

Les monocristaux d'aluminate de magnésium dopés au V^{3+} (0,5 à 1 % en poids) sont verts et leurs spectres d'absorption présentent deux bandes principales larges et d'intensité moyenne dont l'énergie décroît avec l'écart à la stoechiométrie (Tableau III.5) (figure 21).

TABLEAU III.5
Energie des transitions de l'ion V^{3+} dans les spinelles

Transition $\Gamma_4 ({}^3F) \rightarrow$	Composition (x)			
	0	0,430	0,600	0,700
$\Gamma_3, \Gamma_5 ({}^1D)$	11 000 cm^{-1}	11 000	11 000	11 000
$\Gamma_3 ({}^3F)$	17 920	17 400	17 095	16 950
$\Gamma_4 ({}^3P)$	25 575	25 315	25 200	25 125
$\Gamma_2 ({}^3F) ?$	35 000	35 000	34 500	34 500

EVOLUTION DES TRANSITIONS $\Gamma_4(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$ et $\Gamma_4(^3P)$
DE V^{3+} EN FONCTION DE LA COMPOSITION

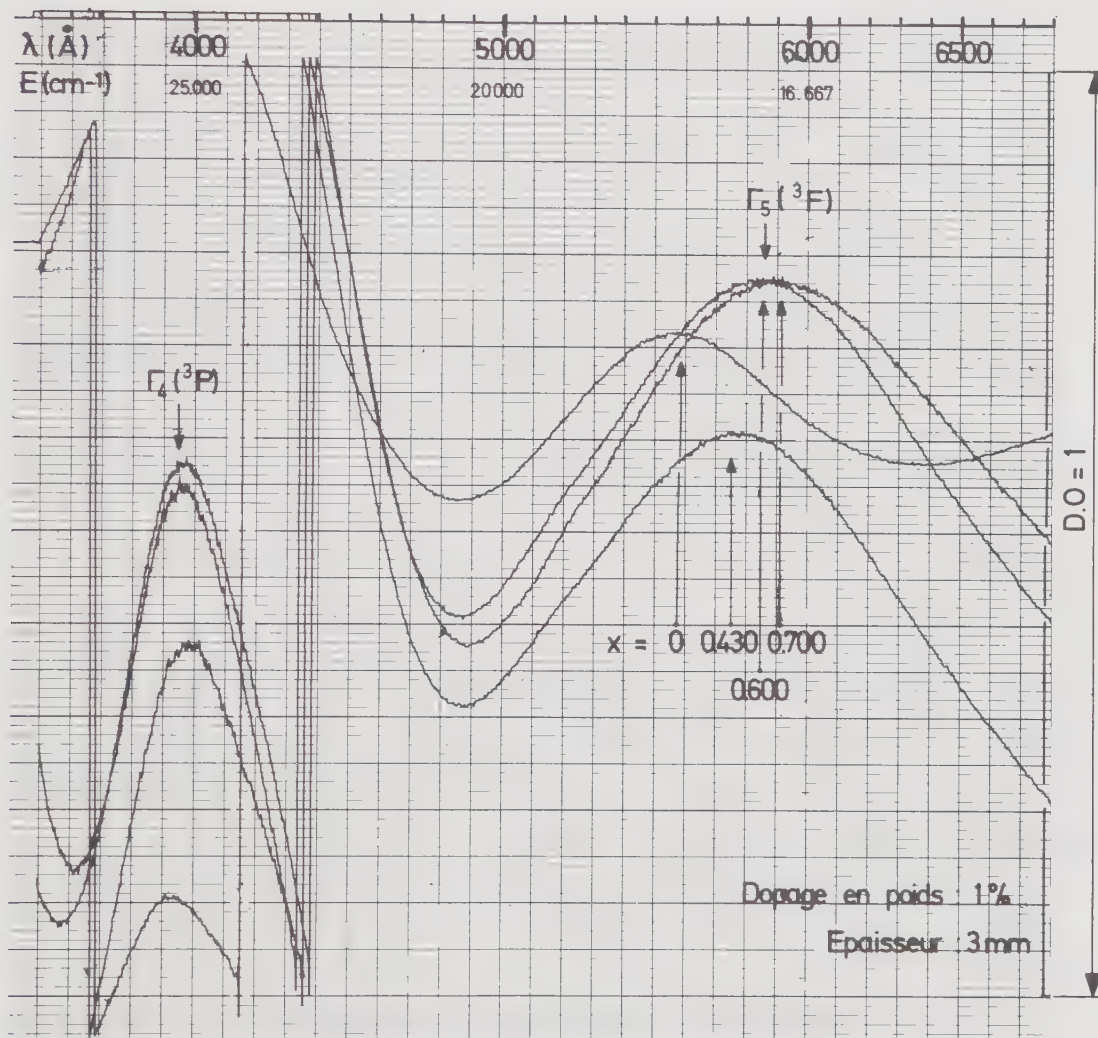


Fig. 21

- Détermination des paramètres D_q , B et C

L'interprétation du spectre, ainsi que les relations nécessaires aux calculs des paramètres sont données en Annexe IV.

Les valeurs des paramètres D_q , B, C ainsi que la variation relative de D_q en fonction de x sont présentées sur le Tableau III.6.

TABLEAU III.6

Composition	0	0,430	0,600	0,700	$\frac{\Delta D_q}{D_q \Delta x}$
D_q (cm^{-1})	1 920	1 870	1 840	1 825	- 0,07
B	600	615	630	615	<u>ion libre</u> 862
C	2 750	2 750	2 750	2 750	3 815

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par PRYCE et RUNCIMAN (1958) et MAC FARLANE (1964) dans Al_2O_3 où les sites interstitiels sont octaédriques ($D_q = 1\,750\text{ cm}^{-1}$, $B = 540\text{ cm}^{-1}$, $C = 2\,600\text{ cm}^{-1}$) et confirment la présence des ions V^{3+} dans les sites B des spinelles.

B - Etude optique de l'ion Ni^{2+}

Les cristaux de spinelle dopés au Ni^{2+} (1 % en poids) sont bleus et leurs spectres d'absorption présentent trois bandes d'intensité moyenne, situées respectivement à $10\,000 - 16\,000 - 27\,000\text{ cm}^{-1}$ correspondant d'après les diagrammes de SUGANO aux transitions entre niveaux de même multiplicité de spin. Trois

autres faibles bandes localisées à 13 000 - 22 500 et 31 000 cm^{-1} représentent les transitions interdites de spin $\Delta S = 1$ (figure 22).

Le nombre et l'ordre des transitions sont indépendants de la composition de la matrice, tandis que leurs énergies croissent avec x (figure 22).

La séparation des deux composantes des niveaux Γ_4 due à la présence d'une déformation axiale des sites B (D_{3d}) décroît du spinelle stoechiométrique aux spinelles lacunaires.

1 - Détermination de D_q , B et C

Les expressions des énergies des niveaux de la configuration d^8 en symétrie O^h sont données en Annexe V / ORGEL, 1955 /.

La première transition $\Gamma_2 (^3F) \longrightarrow \Gamma_5 (^3F)$ qui correspond à une séparation de 10 D_q donne $D_q \simeq 1\,000\text{ cm}^{-1}$. Les transitions $\Gamma_4 (^3F)$ et $\Gamma_4 (^3P)$ permettent de déterminer indépendamment D_q et B ($B \simeq 875\text{ cm}^{-1}$).

En considérant $\frac{D_q}{B} \simeq 1$, les équations séculaires des différentes matrices, sont approximées et deviennent linéaires en D_q , B et C (Annexe V).

La méthode des moindres carrés appliquée aux six transitions identifiées donne les valeurs moyennes de D_q , B et C (Tableau III.7).

SPECTRES OPTIQUES ET NIVEAUX D'ENERGIE DU Ni^{2+} DANS LES ALUMINATES DE MAGNESIUM

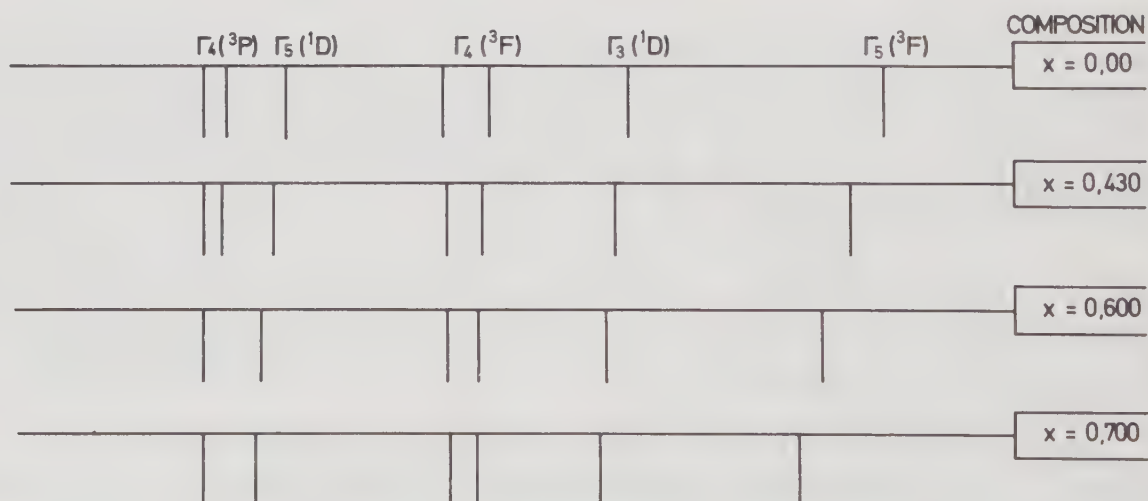
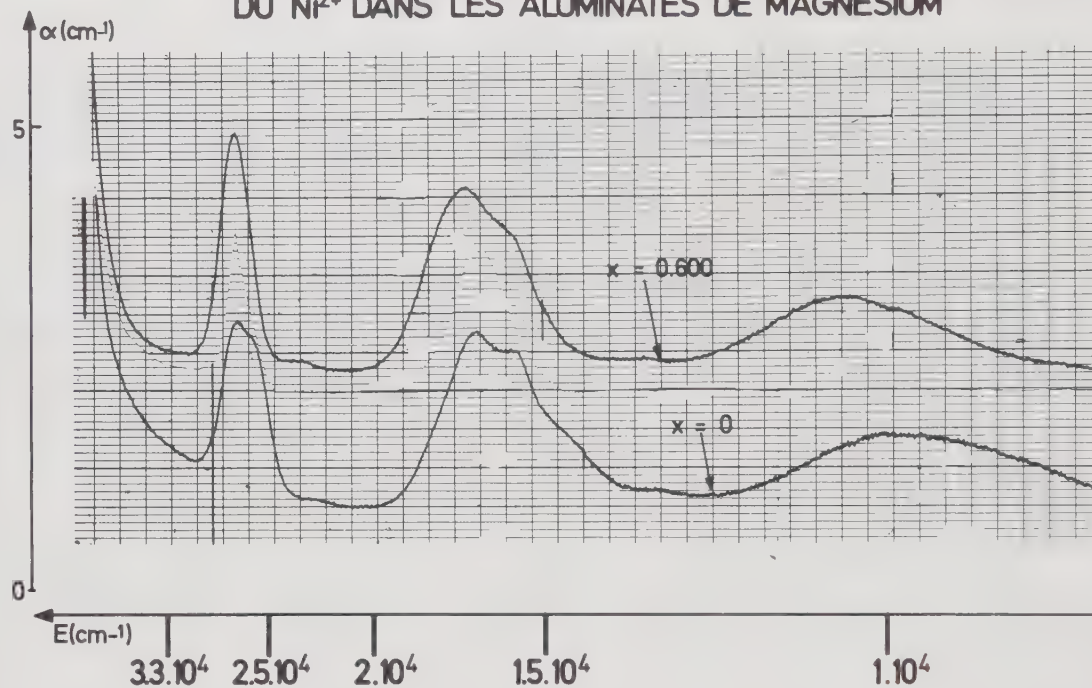


Fig. 22

TABLEAU III.7

Paramètres du champ cristallin dans les spinelles

Composition	0	0,430	0,600	0,700	$\frac{1}{D_q} \frac{\Delta D_q}{\Delta x}$
D_q (cm^{-1})	980	1 020	1 040	1 060	+ 0,11
B (cm^{-1})	870	875	870	875	<u>Ion libre</u> 1 030
C (cm^{-1})	3 350	3 390	3 390	3 430	4 850

La valeur moyenne de $D_q \approx 1\,000\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de l'ion Ni^{2+} en symétrie octaédrique / SUGANO, 1954 - LOW, 1958 - BERGE, 1965 / confirme la localisation des ions Ni^{2+} dans les sites B / ²PAPALLARDO, 1961 - SCHMITZ-DUMONT, 1965 /.

Mais la variation relative de D_q en fonction de x est positive

$$\left(\frac{1}{D_q} \frac{\Delta D_q}{\Delta x} = + 0,11 \right)$$

et de signe opposé à celle du V^{3+} .

2 - Détermination du paramètre v

La séparation des deux composantes du niveau Γ_4 (3F) est approximativement égale à v .

Le Tableau III.8 donne les valeurs de v pour les différentes compositions du spinelle.

TABLEAU III.8

Composition (x)	0	0,430	0,600	0,700	$\frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta x}$
$v \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1 200	950	900	800	- 0,6

La déformation axiale importante des sites B dans les spinelles stoechiométriques entraîne une valeur élevée de v ($v \simeq 1\,200 \text{ cm}^{-1}$). La décroissance de ce paramètre en fonction de x est en accord avec celle du paramètre de déformation moyenne δ . ($\delta = 0,0123$ pour $x = 0$ et $\delta = 0,006$ pour $x = 0,7$).

Les énergies calculées pour tous les niveaux sont comparées aux données expérimentales dans la figure 23 et l'accord est très satisfaisant.

C - Etude optique des ions V^{3+} et Ni^{2+} en fonction de la température

1 - Variation des intensités

L'intensité des transitions croît entre 77°K et 950°K : les ions étant localisés en site B (centro symétrique), l'influence d'un potentiel impair dynamique (vibrations du réseau) sur les intensités est ainsi mise en évidence. (figure 24 a).

La loi de variation - en meilleur accord avec nos données expérimentales - est de la forme / HOLMES et MAC CLURE, 1957 / :

$$f_T = f_0 (1 + \alpha e^{-\theta/T})$$

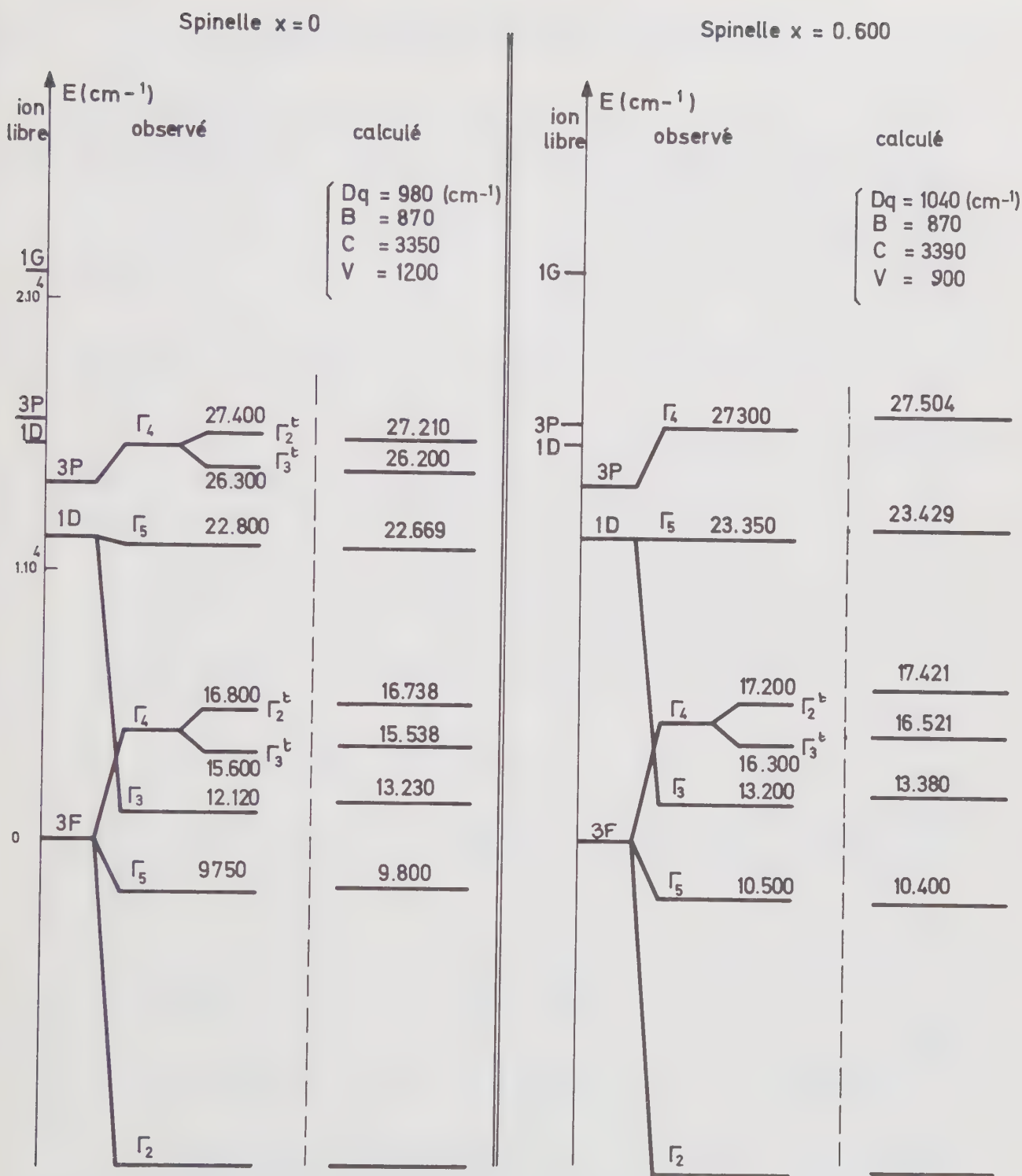


Fig. 23 - Niveaux d'énergie observés et calculés pour Ni^{2+}

EVOLUTION DE $\Gamma_2(^3F) \longrightarrow \Gamma_4(^3P)$ DE Ni^{2+}
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

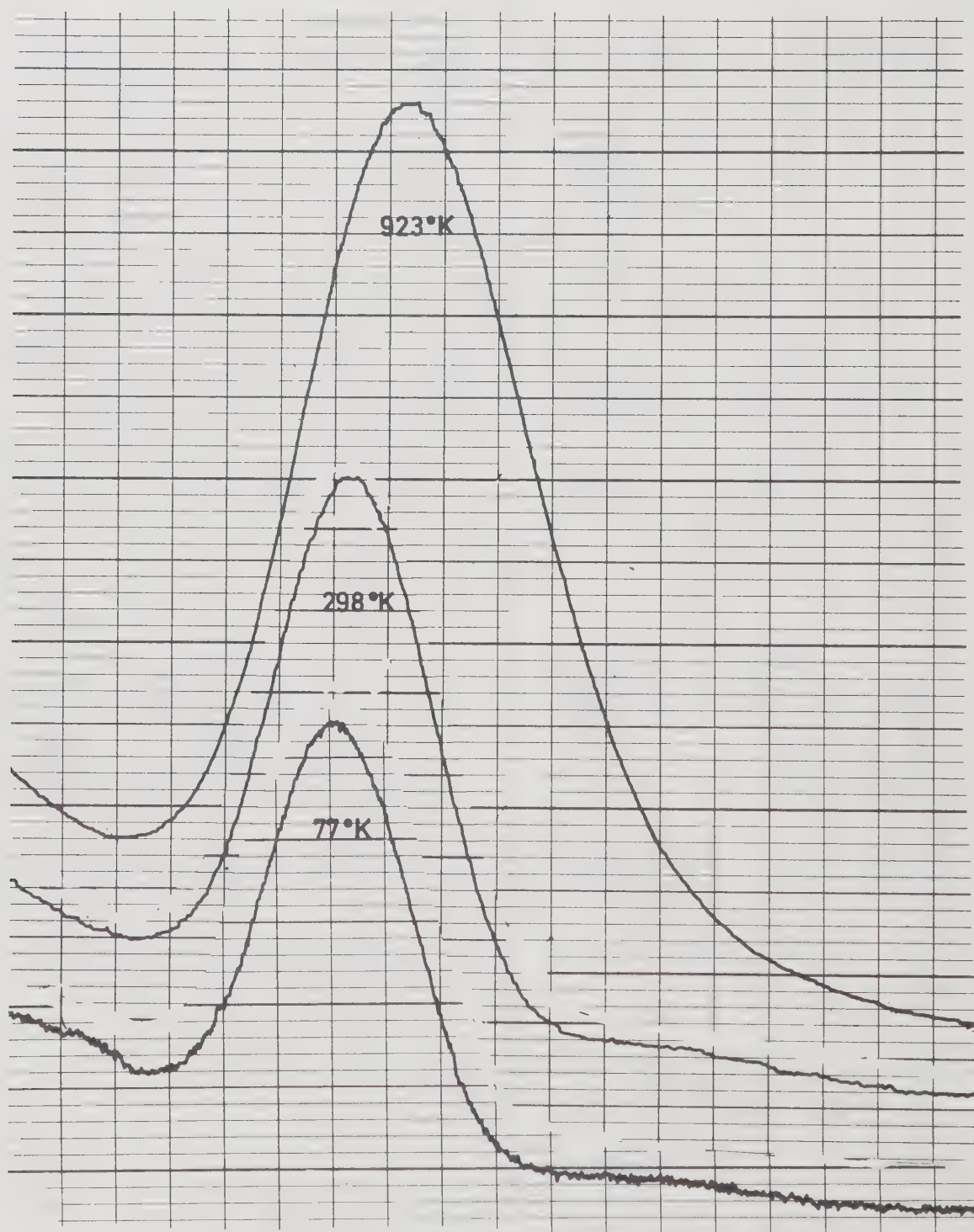


Fig. 24 a

- f_T : force de l'oscillateur à T°K (proportionnelle à la surface des bandes),
 f_0 : force de l'oscillateur à 0°K,
 α : paramètre qui dépend du type de transition,
 θ : énergie en degré K des vibrations impaires du réseau (par exemple de symétrie T_{1u}).

Cette loi peut être justifiée en considérant une forte anharmonicité des modes des vibrations / ENGLMANN, 1960 /.

La valeur du paramètre θ déterminée à partir de l'évolution des intensités d'un spinelle dopé au Ni^{2+} est de l'ordre de 800°K ($550 \text{ cm}^{-1} \approx 0,07 \text{ eV}$) (figure 24).

Le comportement détaillé pour les différentes compositions de la matrice est donné en Annexe VI, ainsi qu'un essai de justification expérimentale du modèle anharmonique.

2 - Variation des fréquences

Le déplacement des niveaux avec la température (figure 25) permet de calculer le coefficient n dans l'expression

$$D_q = \frac{\alpha}{d^n}.$$

Pour V^{3+} la variation des deux transitions principales $\Gamma_4(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$ et $\Gamma_4(^3P)$ fournit $n \approx 5,5$.

Le modèle ponctuel du champ cristallin est valable.

Pour Ni^{2+} les variations des positions des niveaux $\Gamma_i(^3F \text{ et } ^3P)$ pour chaque composition donnent :

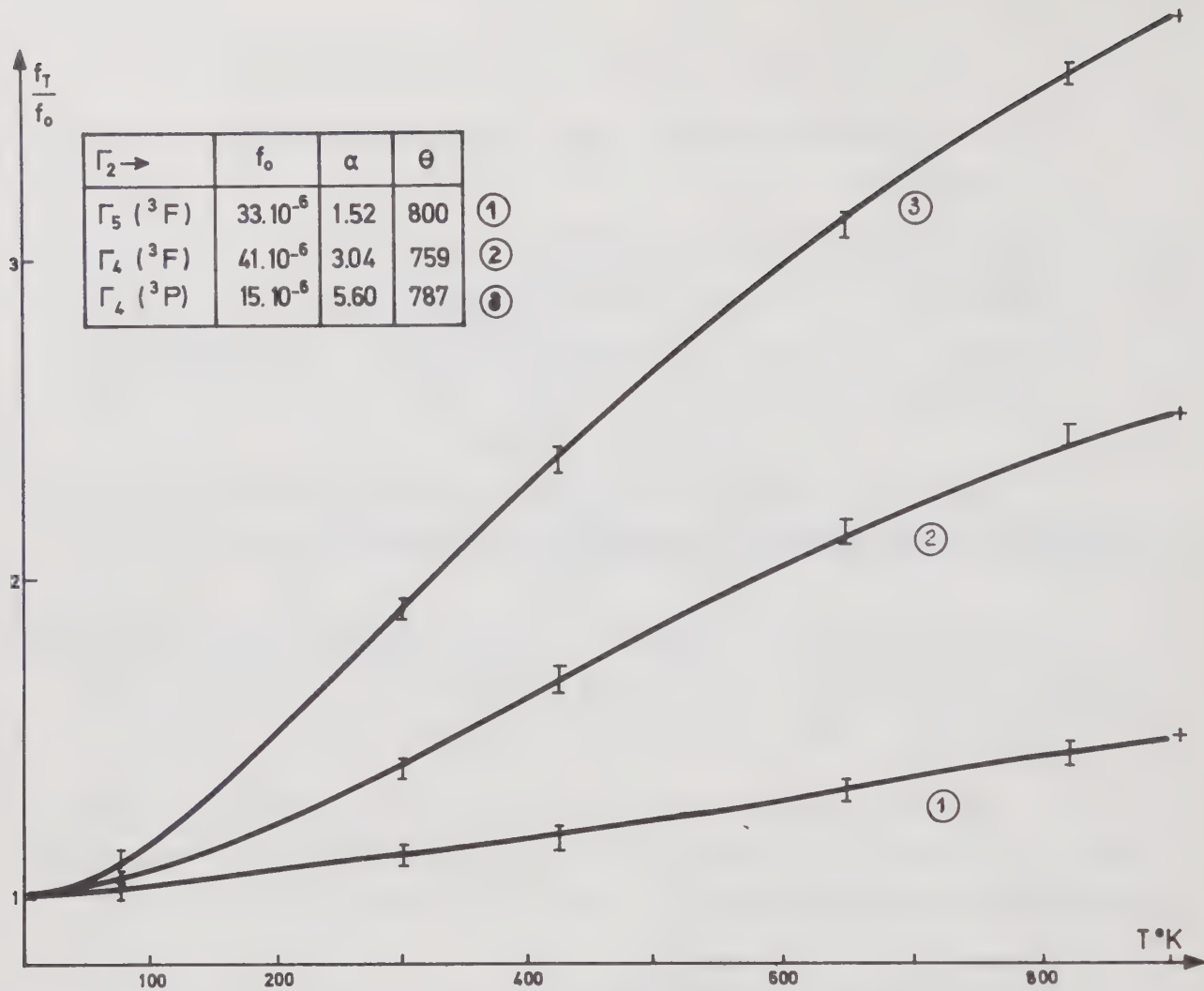


Fig.24 _ Evolution des intensités des transitions du Ni^{2+} dans le spinelle $x = 0.600$

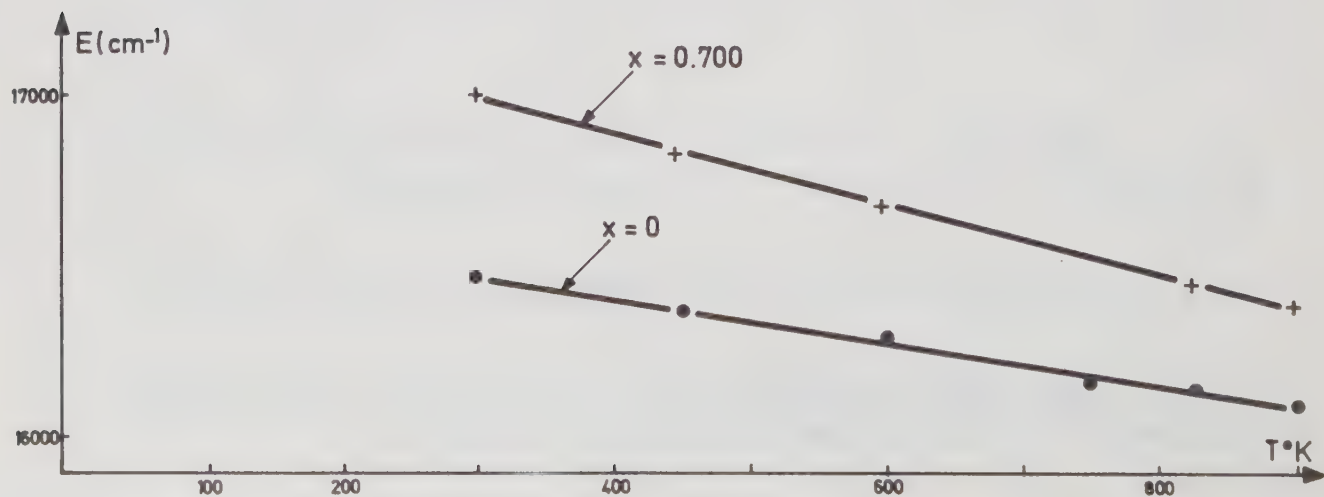


Fig.25 _ Evolution de la position des transitions en fonction de la température ($\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_4 (^3F)$).

x	0	0,430	0,600	0,700
n	$5,5 \pm 0,5$	$8,0 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,5$

Le modèle des charges ponctuelles est en défaut dans les spinelles lacunaires. Le changement de valence (Ni^{2+} substituant un ion trivalent Al^{3+}) pourrait être la cause de ce désaccord. La valeur élevée de n semble indiquer une covalence entre les dopants et les "ligands". Un modèle covalent où les fonctions d'onde sont, dès l'origine, des combinaisons de celles de l'ion central et des anions serait à considérer.

III.3 - Etude spectroscopique des spinelles dopés au Cr^{3+} (Sites B et A)

A - Etude optique de l'ion Cr^{3+} dans le spinelle stoechiométrique

Les spectres d'absorption ont été étudiés par DEUTSCHBEIN, (1930)- NEUHAUSS, (1958), FORD (1960) et ARLETT (1962) qui ont mis en évidence deux bandes larges à 18 000 et 25 000 cm^{-1} (correspondant aux bandes U et Y du rubis) caractéristiques des ions Cr^{3+} en sites B ($D_q \approx 1\,800\, \text{cm}^{-1}$).

1 - Spectre d'absorption à température ambiante* (figure 26)

Les énergies des transitions $\Gamma_2 ({}^4F) \xrightarrow{10 D_q} \Gamma_5 ({}^4F)$ et $\Gamma_2 ({}^4F) \longrightarrow \Gamma_4 ({}^4F)$ d'un spinelle stoechiométrique dopé à 0,5 % en poids permettent de déterminer D_q et B :

* Les 120 fonctions d'ondes monoélectroniques de la configuration d^3 se classent suivant les mêmes termes spectroscopiques que l'ion Co^{2+} (d^7), et les éléments de matrice de $V_e + V_c$ sont identiques pour l'ion Cr^{3+} en symétrie O_h que pour l'ion Co^{2+} en symétrie T_d .

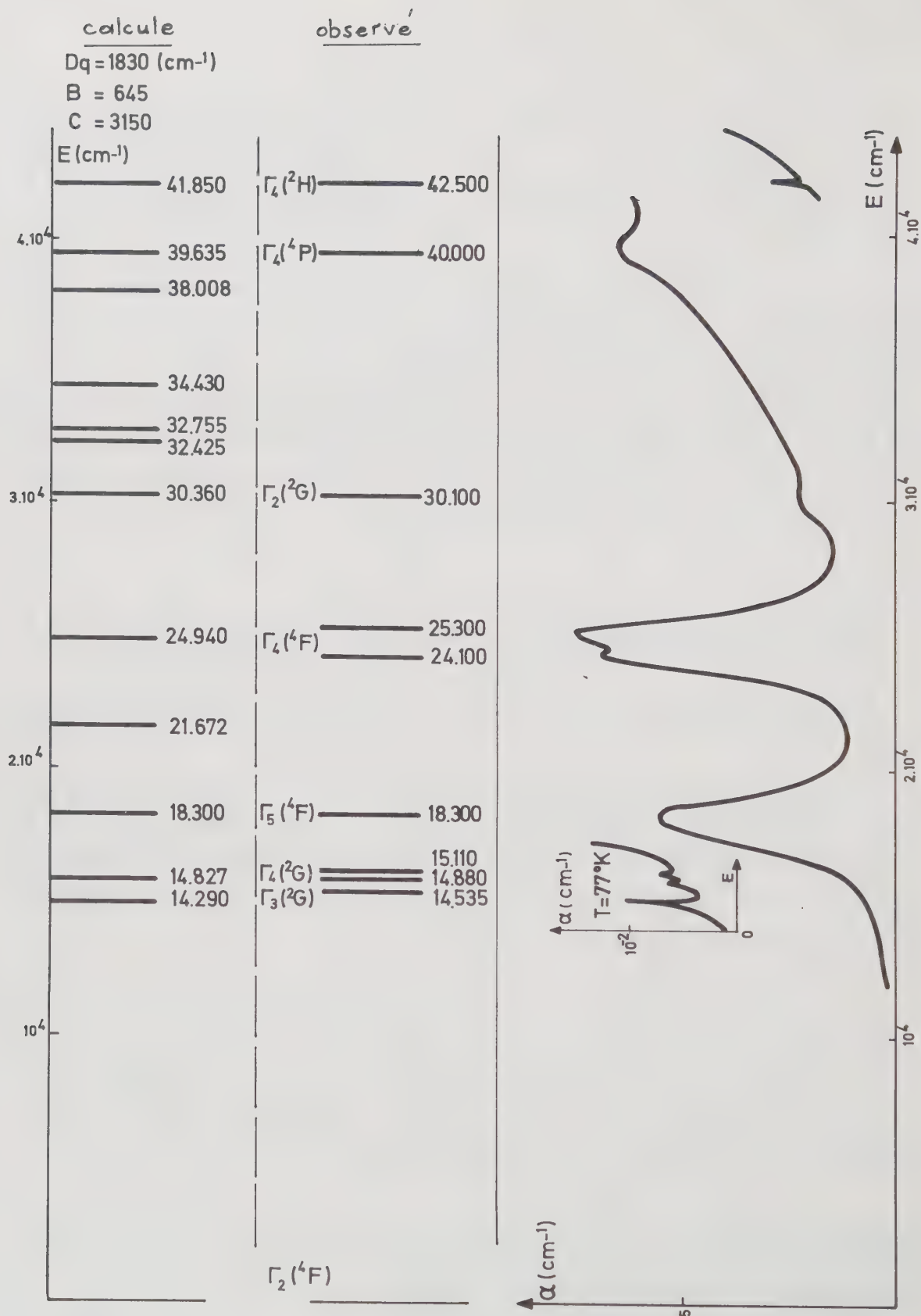


Fig.26 _ Niveaux d'énergie et spectre d'absorption de Cr^{3+}

$$\underline{D_q = 1\,830\text{ cm}^{-1}} \quad \text{et} \quad \underline{B = 650\text{ cm}^{-1}}$$

Les transitions interdites de spin $\Gamma_2 (^4F) \rightarrow \Gamma_3 (^2G)$ et $\Gamma_4 (^2G)$ (raies R_1 et R_1' du rubis) dont les intensités sont 10^3 fois plus faible que celle des transitions $\Delta S = 0$ fournissent la valeur de C :

$$\underline{C = 3\,150\text{ cm}^{-1}}$$

La décomposition des triplets $\Gamma_4 (^4P)$ et $\Gamma_4 (^4F)$ due à la déformation axiale des sites B dépend des paramètres v et v' / MAC FARLANE, 1963 / par les relations :

$$\Delta \Gamma_4 (^4P) = E (\Gamma_3^t - \Gamma_2^t) \approx v - v' \approx 0$$

$$\Delta \Gamma_4 (^4F) = E (\Gamma_3^t - \Gamma_2^t) \approx v' + \frac{v}{2} \approx 1\,200\text{ cm}^{-1}$$

D'où l'on tire :

$$\underline{v \approx 800\text{ cm}^{-1}} \quad \text{et} \quad \underline{v' \approx 800\text{ cm}^{-1}}$$

RIMMER (1966) trouve des valeurs du même ordre de grandeur dans le rubis ($D_q = 1\,800\text{ cm}^{-1}$; $B = 650\text{ cm}^{-1}$; $C = 3\,120\text{ cm}^{-1}$ $v = 750\text{ cm}^{-1}$; $v' = 760\text{ cm}^{-1}$) où les seuls sites disponibles sont octaédriques.

2 - Spectre d'absorption entre 4°K et 900°K (Annexe V)

L'intensité des transitions croît très fortement avec la température comme l'on doit s'y attendre pour des ions en sites B (figure 27a).

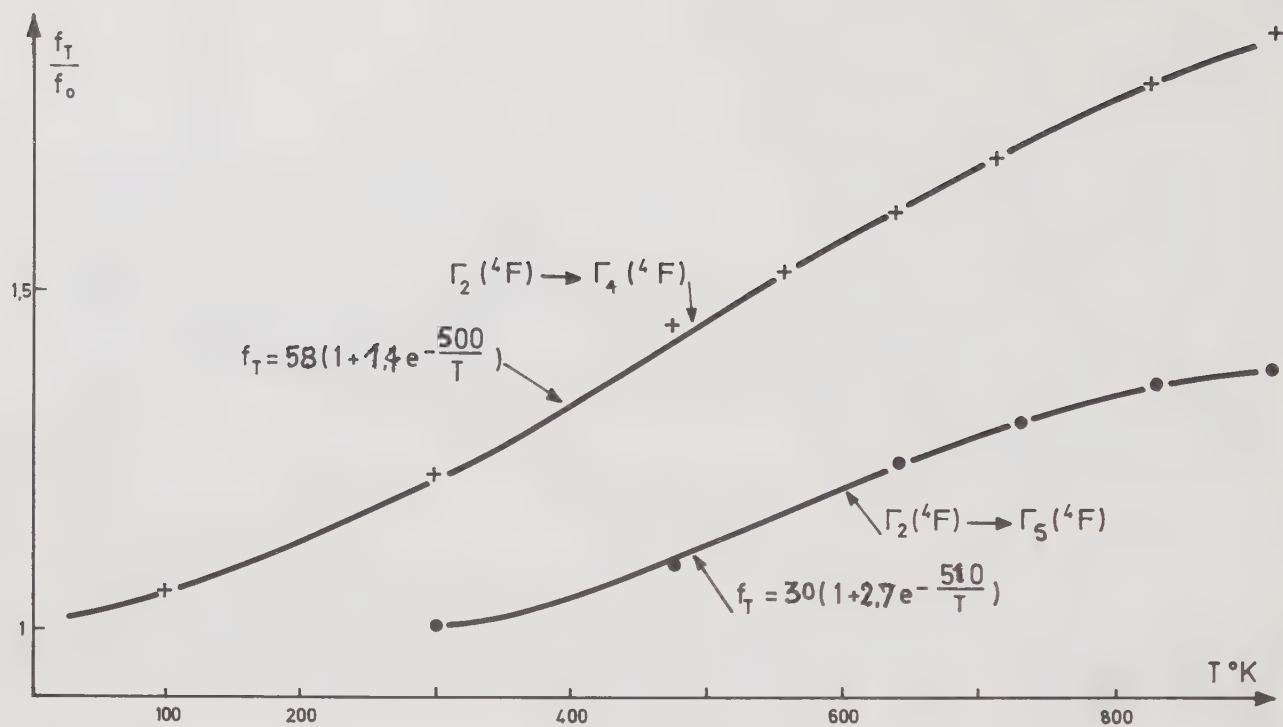


Fig. 27a

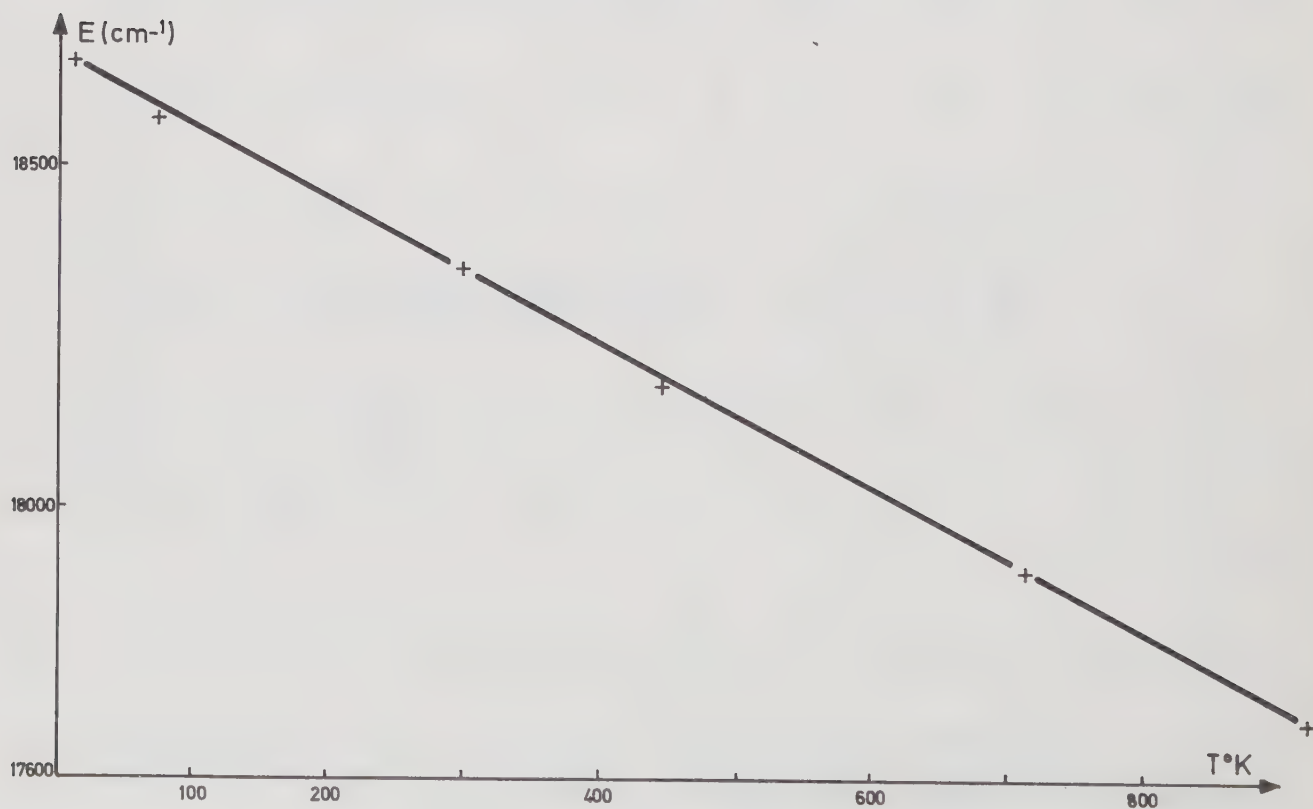


Fig. 27b

Evolution des intensités (a) et des énergies (b) des transitions du Cr^{3+} dans le spinelle stoechiométrique en fonction de la température

La variation de l'intensité avec la température suit une loi du type :

$$f_T = f_0 (1 + \alpha e^{-\theta/T})$$

identique à celle du Ni^{2+} . La valeur de θ est de l'ordre de 500°K (350 cm^{-1}).

Le déplacement des transitions vers l'I.R. avec l'élévation de température (figure 27b) permet de confirmer la validité du modèle ponctuel pour l'ion Cr^{3+} .

L'exposant n est trouvé égal à $5,5 \pm 0,5$.

B - Etude optique de l'ion Cr^{3+} dans les spinelles lacunaires

Les spectres d'absorption des aluminates de magnésium lacunaires présentent toutes les transitions dues aux ions Cr^{3+} en sites B. Leurs énergies décroissent avec la composition de la matrice et leurs intensités croissent avec la température.

En outre, deux bandes supplémentaires situées respectivement à 7200 et $16\,200 \text{ cm}^{-1}$ entraînent une coloration intense (vert foncé) caractéristique des spinelles non stoechiométriques (figure 28).

La position de ces transitions (D_q est faible) et leurs intensités indépendantes de la température sont caractéristiques de l'ion Cr^{3+} en symétrie T_d *. Les énergies des transitions $\Gamma_4 ({}^4F) \xrightarrow{7\,200} \Gamma_5 ({}^4F)$ et $\Gamma_4 ({}^4F) \xrightarrow{16\,200} \Gamma_4 ({}^4P)$ fournissent les valeurs :

* La configuration d^3 en symétrie T_d correspond à d^7 en symétrie O^h . Le niveau fondamental est $\Gamma_4 ({}^4F)$. Les éléments de matrice entre $\Gamma_4 ({}^4F)$ et $\Gamma_4 ({}^4P)$ sont identiques à ceux donnés pour l'ion V^{3+} .

SPECTRES OPTIQUES DU Cr^{3+} DANS LES SPINELLES

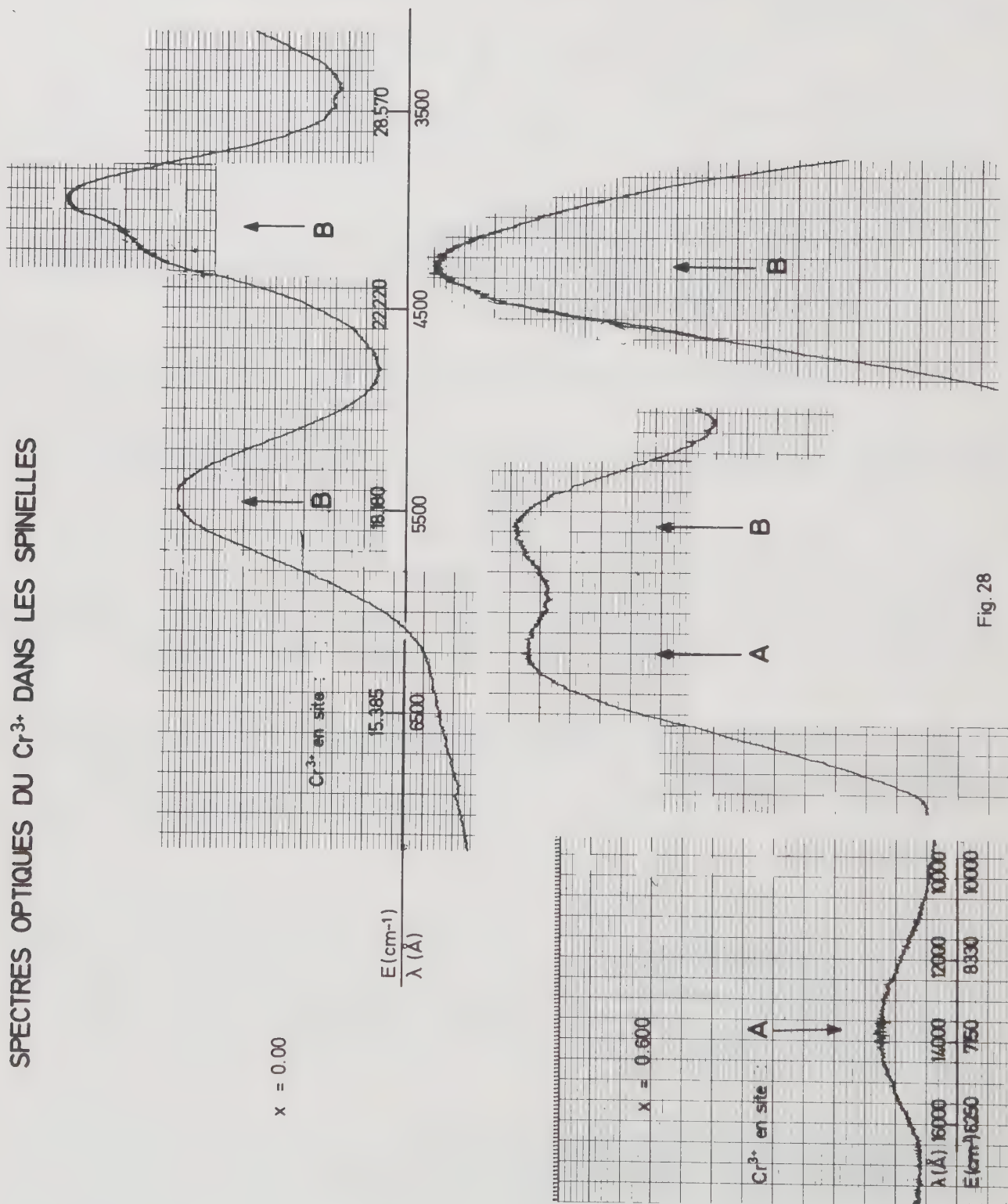


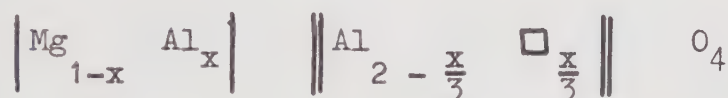
Fig. 28

$$\underline{D_q = 820 \pm 5 \text{ cm}^{-1}} ; \quad \underline{B = 665 \text{ cm}^{-1}}$$

La valeur de $D_{q_{\text{Cr}^{3+}}}^A = 830 \text{ cm}^{-1} \approx \frac{4}{9} D_{q_{\text{Cr}^{3+}}}^B$ (1830),

et l'invariance de ce paramètre avec x mettent en évidence la présence d'ions Cr^{3+} en site A.

De plus, l'évolution de l'intensité des transitions avec x montre que la répartition des ions Cr^{3+} entre les sites A et B suit proportionnellement celle des ions Al^{3+} dans la formule générale :



L'intensité des transitions des Cr^{3+} en site A est du même ordre de grandeur que celle des Cr^{3+} dans les sites B pour $x = 0,600$. Comme le rapport des forces d'oscillateurs entre les deux types de transition est de l'ordre de 10

$$\left(\frac{f_{o.s} T_d}{f_{o.s} D_{3d}} \approx 10 \right)$$

nous pouvons en déduire qu'environ $\frac{1}{10}$ des ions Cr^{3+} se trouvent en sites A.

Le Tableau III.9 ci-dessous caractérise toutes les transitions des spinelles dopés, et montre une décroissance continue de $D_{q_{\text{Cr}^{3+}}}^B$ en fonction de x .

C - Résonance électronique paramagnétique de Cr^{3+} dans les spinelles

L'avantage de la R.E.P. sur l'optique est de préciser

TABLEAU III.9

Paramètres du champ cristallin et énergies des niveaux de l'ion Cr^{3+} dans les spinelles

Site B	Transition $\Gamma_2(4F) \rightarrow$	$x: 0$	0,430	0,600	0,700
	$\Gamma_3(2G)$	14 300	14 500	14 500	14 500
	$\Gamma_4(2G)$	14 880	15 000		
	$\Gamma_5(4F)$	15 150			
	$\Gamma_5(4F)$	18 300	18 000	17 850	17 700
	$\Gamma_4(4F)$	24 100	24 800	24 400	23 530
	$\Gamma_4(4P)$	25 300	23 900		
		40 000 ?	40 000	40 800	
$D_q \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		1 830	1 800	1 785	1 770
$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		650	650	680	680
$C \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		3 150	3 150	3 100	3 100
$V \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		800	600	limite < détectable	limite < détectable
$V' \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		800	600	limite < détectable	limite < détectable
Site A	Transition $\Gamma_4(4F)$				
	$\Gamma_5(4F)$		7 280	7 280	7 150
	$\Gamma_4(4P)$		16 200	16 400	16 500
$Dq_B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$			825 660	820 660	815 680

l'axe de déformation axiale des sites B * et de donner un ordre de grandeur de cette déformation.

(Evaluation du paramètre 2 D qui représente la séparation des deux doublets de Kramers de Γ_8 en champ nul).

Les spinelles stoechiométriques naturels et synthétiques ayant été étudiés par STAHLBRADA et LOW (1959), ATSARKIN (1963) et BERGER (1963), nous avons comparé les spectres des quatre spinelles de composition différente, dopés au Cr^{3+} (0,1 à 0,5 % en poids) pour suivre l'évolution du paramètre de déformation avec x.

1 - Etude qualitative des spectres (figure 29)

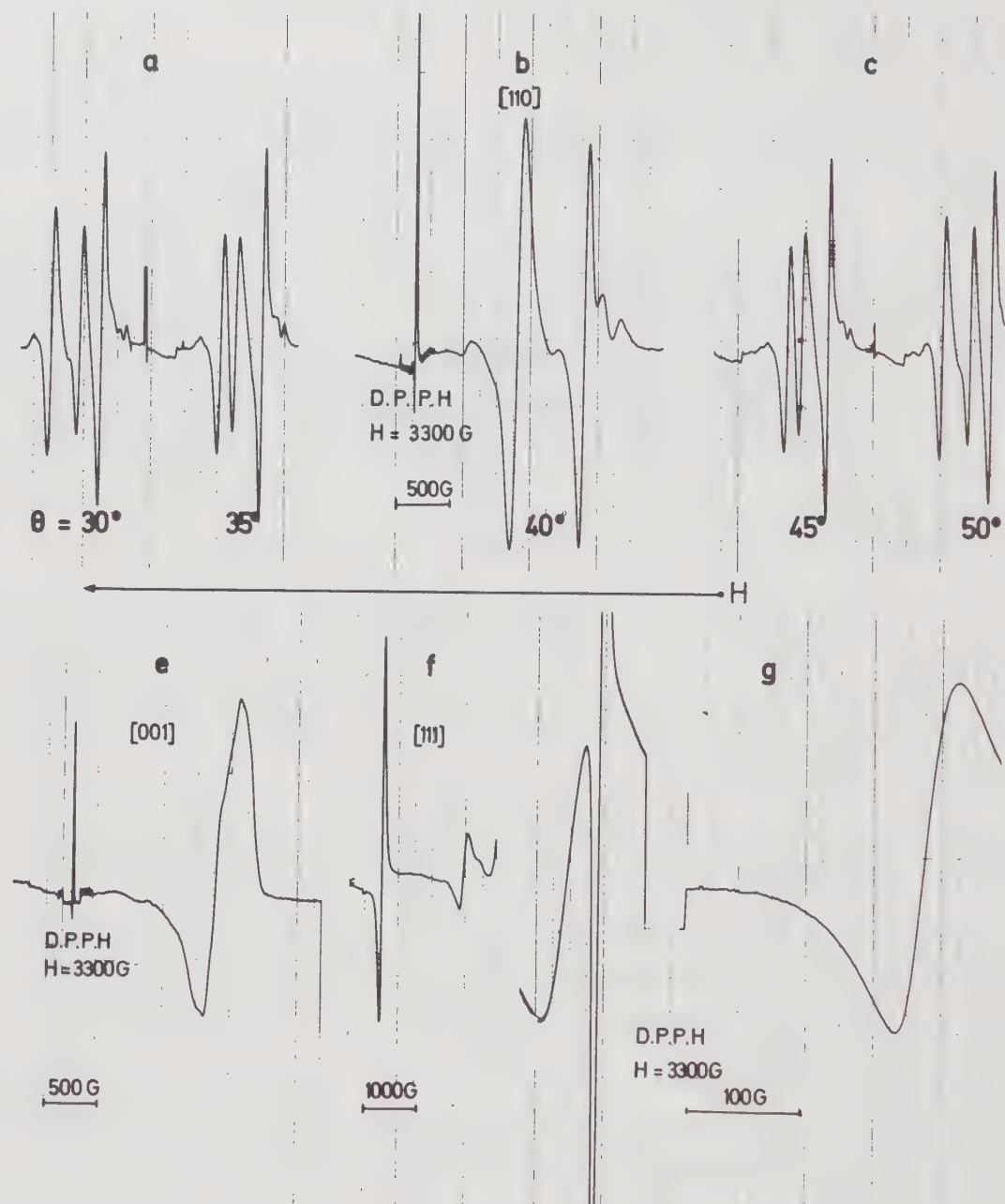
Ils consistent en quatre transitions magnétiques dont les positions varient avec l'orientation du champ magnétique. L'allure générale des spectres est identique quelle que soit la composition et montre que :

- a) les ions Cr^{3+} sont dans des sites de symétrie octaédrique.
- b) le paramètre 2 D est très supérieur à $h\nu$ ($0,33 \text{ cm}^{-1}$); une seule transition est observée quelle que soit la valeur du champ magnétique (Doublet de Kramers).
- c) quatre orientations non équivalents des ions Cr^{3+} par rapport à celle du champ magnétique sont présentes.

Chaque ion Cr^{3+} a un même spectre caractéristique d'une symétrie octaédrique déformée suivant une des directions (III)
(sites B).

* Les ions Cr^{3+} en site A dans les spinelles lacunaires, ne résonnent pas à température ambiante (temps de relaxation trop court).

R.E.P DU Cr^{3+} DANS UN SPINELLE



a	La direction du champ magnétique est à -10° et -5° de $[110]$ (3 transitions)	e	$\vec{H} \parallel [001]$ (1 transition à champ faible)
b	$\vec{H} \parallel [110]$ (2 transitions)	f	$\vec{H} \parallel [111]$ (1 transition à $g \approx 2$ et 1 transition à $g \approx 4$)
c	$\vec{H}$ est à $+5^\circ$ et $+10^\circ$ de $[110]$	g	$\vec{H} \parallel [111]$ Transition à $g = 1.985$

Fig. 29

Les différentes orientations du champ magnétique dans un plan $(1\bar{1}0)$ sont indiqués sur la figure 30 :

- Le champ H est parallèle à la direction (111) . On observe une transition à $g \simeq 2$ due aux ions Cr^{3+} situés dans les sites B déformés suivant (111) et une autre transition à $g \simeq 4$ due aux trois autres ions Cr^{3+} situés dans les sites orientés suivant : $(1\bar{1}1, 11\bar{1}, \bar{1}11)$.
- Le champ H est parallèle (001) . Les quatre directions de déformations sont équivalentes et une seule transition est observée à $g \simeq 4$.
- Le champ H est parallèle à (110) . Les projections des directions (111) coïncident 2 à 2 et on observe deux transitions d'intensités égales.

2 - Etude quantitative

Pour déterminer le paramètre 2D caractéristique de la déformation des sites B, nous considérons l'hamiltonien de spin en symétrie axiale :

$$\mathcal{H} = g_{//} \beta H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + D (S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1))$$

$S = \frac{3}{2}$ et l'axe z est pris suivant la direction $[111]$.

ATSARKIN (1963) a donné une formule qui permet de déterminer 2D à partir de la position de la transition $m_S = \pm 1/2$.

$$|2D| = h \gamma \left[\frac{3a^4 - 4a^3 - 2a^2 + 4a - 1}{2a-1} \right]^{1/2}$$

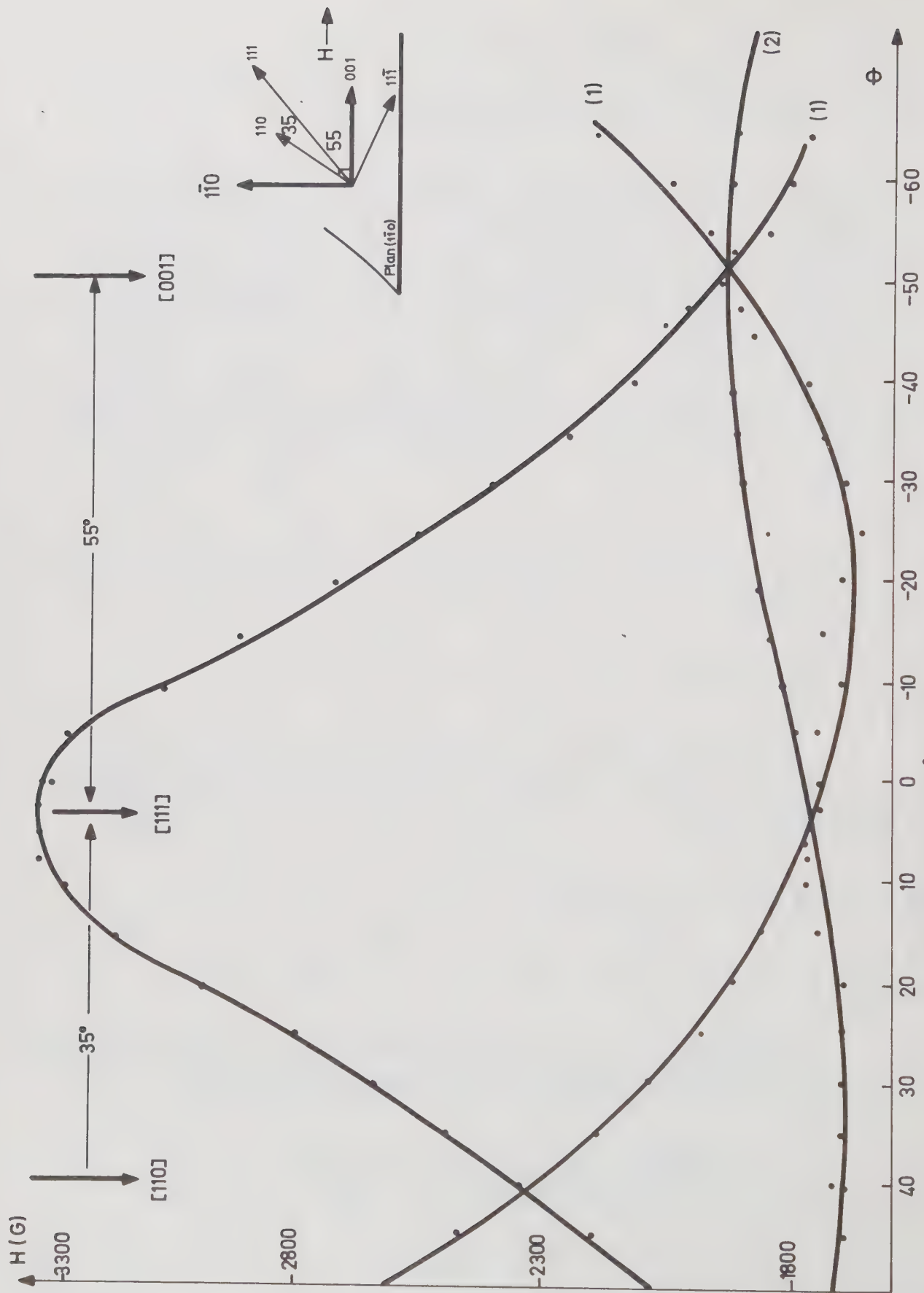


Fig. 30—R.E.P du Cr^{3+} dans les aluminates de magnésium

$h\nu$ représente l'énergie de radio-fréquence et a est égale à $\frac{g_{\perp}}{g'_{\perp}}$ ($g'_{\perp}$ est mesuré suivant la direction $1\bar{1}0$).

L'ion Cr^{3+} ($\dots d^3$) a un singulet orbital Γ_2 comme niveau de base dans une symétrie O^h . L'anisotropie de g est très faible quel que soit 2D. / LOW, 1960 et en première approximation on peut considérer $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$.

Les valeurs approximatives de 2D pour chaque composition de la matrice sont indiquées sur le tableau III.10.

ATSARKIN (1963) et BERGER (1963) ont mesuré le paramètre 2D pour un spinelle stoechiométrique. La valeur trouvée ($2D = + 1,85 \text{ cm}^{-1}$) est précise du fait de l'emploi de deux fréquences de résonance. Notre valeur expérimentale moyenne ($1,90 \text{ cm}^{-1}$) peut donc être considérée comme représentative de la déformation axiale des sites B dans les spinelles stoechiométriques.

La décroissance importante de 2D en fonction de x ($\frac{1}{2D} - \frac{\Delta(2D)}{\Delta x} \approx 0,9$) indique une déformation axiale des sites B plus faible dans les spinelles lacunaires en accord avec les données cristallographiques.

Enfin, les largeurs des transitions croissent avec l'écart à la stoechiométrie / ATSARKIN, 1963 / (Tableau III.10). Ceci peut s'interpréter en considérant un désordre local progressif autour de chaque Cr^{3+} . En effet les seconds voisins sont six ions B dont la distribution est :

$$\left| \begin{matrix} A1 \\ 2 - \frac{x}{3} \end{matrix} \right| \quad \square \quad \left| \begin{matrix} x \\ 3 \end{matrix} \right|$$

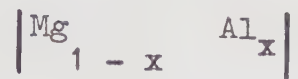
TABLEAU III.10

Constantes de l'hamiltonien de spin

Composition, x :	0	0,600	0,700
H // 111	3 386 G	3 314	3 315
H // 1 $\bar{1}$ 0	1 700	1 690	1 690
H _{DPPH}	3 355	3 284	3 288
$h\nu$	0,314 cm ⁻¹	0,307	0,307
$g_{ }$	$1,98_5 \pm 0,002$	$1,98_5 \pm 0,002$	$1,98_6 \pm 0,005$
$g'_{\perp}$	$3,95 \pm 0,01$	$3,89 \pm 0,01$	$3,88 \pm 0,01$
2D	$1,90 \text{ cm}^{-1} *$	$1,00 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$	$1,00 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$
Largeur de raie			
H // 111	40 Gauss	60 G	130 G
H // 1 $\bar{1}$ 0	125 G	150 G	180 G

* La détermination de 2D est très imprécise : $1.47 \leq 2D \leq 3.64$

et les troisièmes voisins sont six ions A distribués suivant



Le désordre local varie en grandeur et en direction d'un ion Cr^{3+} à l'autre.

En résumé, nous donnons dans le Tableau III.11 les principaux paramètres de champ cristallin pour V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , et Ni^{2+} dans des aluminates de magnésium. / DRIFFORD, 1967 /.

TABLEAU III.11

Caractéristiques du champ cristallin dans les spinelles

Caractéristiques de la matrice			$V^{3+} (d^2)$		$Cr^{3+} (d^3)$		$Mn^{2+} (d^5)$		$Co^{2+} (d^7)$		$Ni^{2+} (d^8)$			
x	a(Å)	δ	$D_q^B (cm^{-1})$	Site occupé	D_q^B	D_q^A	Site occupé	D_q^A	Site occupé	D_q^B	Site occupé	D_q^B	Site occupé	
0	8,08 ₃	0,012 ₃	1920	B	1830		B	495	A	410	A	980	B	
0,430	8,81 ₂	0,009 ₄	1870	B	1800	825	B+A			410	A	1020	B	
0,600	7,97 ₈	0,008 ₆	1840	B	1785	820	B+A	500	A	410	A	1040	B	
0,700	7,96 ₅	0,006 ₁	1825	B	1770	815	B+A			410	A	1060	B	
$\frac{I}{D_q} \frac{\Delta D_q}{\Delta x}$	observé;		- 0,07		- 0,06 -							+ 0,11		
Transitions identifiées pour x = 0			$\Gamma_4(^3F) \xrightarrow{11\ 000} \Gamma_3, \Gamma_5(^1D)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{14\ 500} \Gamma_3, \Gamma_5(^2G)$			$\Gamma_1(^6S) \xrightarrow{20\ 408} \Gamma_4(^4G)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{4\ 100} \Gamma_5(^4F)$		$\Gamma_2(^3F) \xrightarrow{9\ 800} \Gamma_5(^3F)$		
			$\Gamma_4(^3F) \xrightarrow{17\ 920} \Gamma_5(^3F)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{18\ 300} \Gamma_5(^4F)$				$\Gamma_1(^6S) \xrightarrow{22\ 173} \Gamma_5(^4G)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{7220} \Gamma_4(^4F)$		$\Gamma_2(^3F) \xrightarrow{12\ 920} \Gamma_5(^1D)$	
			$\Gamma_4(^3F) \xrightarrow{25\ 575} \Gamma_4(^3P)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{24\ 800} \Gamma_4(^4F)$				$\Gamma_1(^6S) \xrightarrow{23\ 490} \Gamma_1 \Gamma_3(^4G)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{17\ 200} \Gamma_4(^4F)$		$\Gamma_2(^3F) \xrightarrow{16\ 000} \Gamma_4(^3F)$	
					$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{40\ 000} \Gamma_4(^4P)$			$\Gamma_1(^6S) \xrightarrow{25\ 974} \Gamma_5(^4D)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{20\ 800} \Gamma_i$		$\Gamma_2(^3F) \xrightarrow{22\ 800} \Gamma_5(^1D)$		
								$\Gamma_1(^6S) \xrightarrow{27\ 778} \Gamma_3(^4D)$		$\Gamma_2(^4F) \xrightarrow{36\ 350} (\Delta s \neq 0)$		$\Gamma_2(^3F) \xrightarrow{27\ 000} \Gamma_4(^3P)$		
Paramètres de Racah (*) (cm ⁻¹)			B...		650 (810)			705 (860)		800 (971)		870 (1030)		
			C...		3 150 (3565)			3 200 (3844)		3 800 (4497)		3 350 (4850)		

* Paramètres de Racah de l'ion libre entre parenthèses

CHAPITRE IV

DÉFORMATIONS LOCALE ET MOYENNE DES SITES CRISTALLINS

Les spectres d'absorption des ions Co^{2+} et Mn^{2+} localisés en sites A, sont caractéristiques d'une symétrie cubique. Les paramètres v et v' sont nuls en moyenne, et la symétrie tétraédrique des sites A est conservée quelle que soit la composition du spinelle. De plus, la valeur constante de D_q en fonction de la composition de la matrice montre que le volume du tétraèdre est indépendant de x (figure 31).

Au contraire, pour les ions situés dans les sites B, la variation expérimentale de D_q , v , v' et $2D$ en fonction de x indique une modification locale de la symétrie de ces sites (figures 31).

D'après le Tableau III.11 $\frac{1}{D_q} \frac{\Delta D_q}{\Delta x}$ est de l'ordre de $-0,06$ pour les ions V^{3+} et Cr^{3+} et $\frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta x}$ vaut approximativement $+0,11$ pour les ions Ni^{2+} . De même, $\frac{1}{2D} \frac{\Delta (2D)}{\Delta x}$ pour Cr^{3+} sont égaux respectivement à $-0,6$ et $-0,9$. Enfin la valeur du paramètre v pour l'ion Cr^{3+} , qui est de 800 cm^{-1} pour le spinelle stoechiométrique ($x = 0$), n'est plus déterminée pour $x = 0,600$ (structure des bandes non résolue : $v \leq 450 \text{ cm}^{-1}$).

Nous allons comparer ces données expérimentales locales avec les paramètres du champ cristallin calculés dans l'hypothèse des charges ponctuelles à partir des variables cristallographiques a et δ .

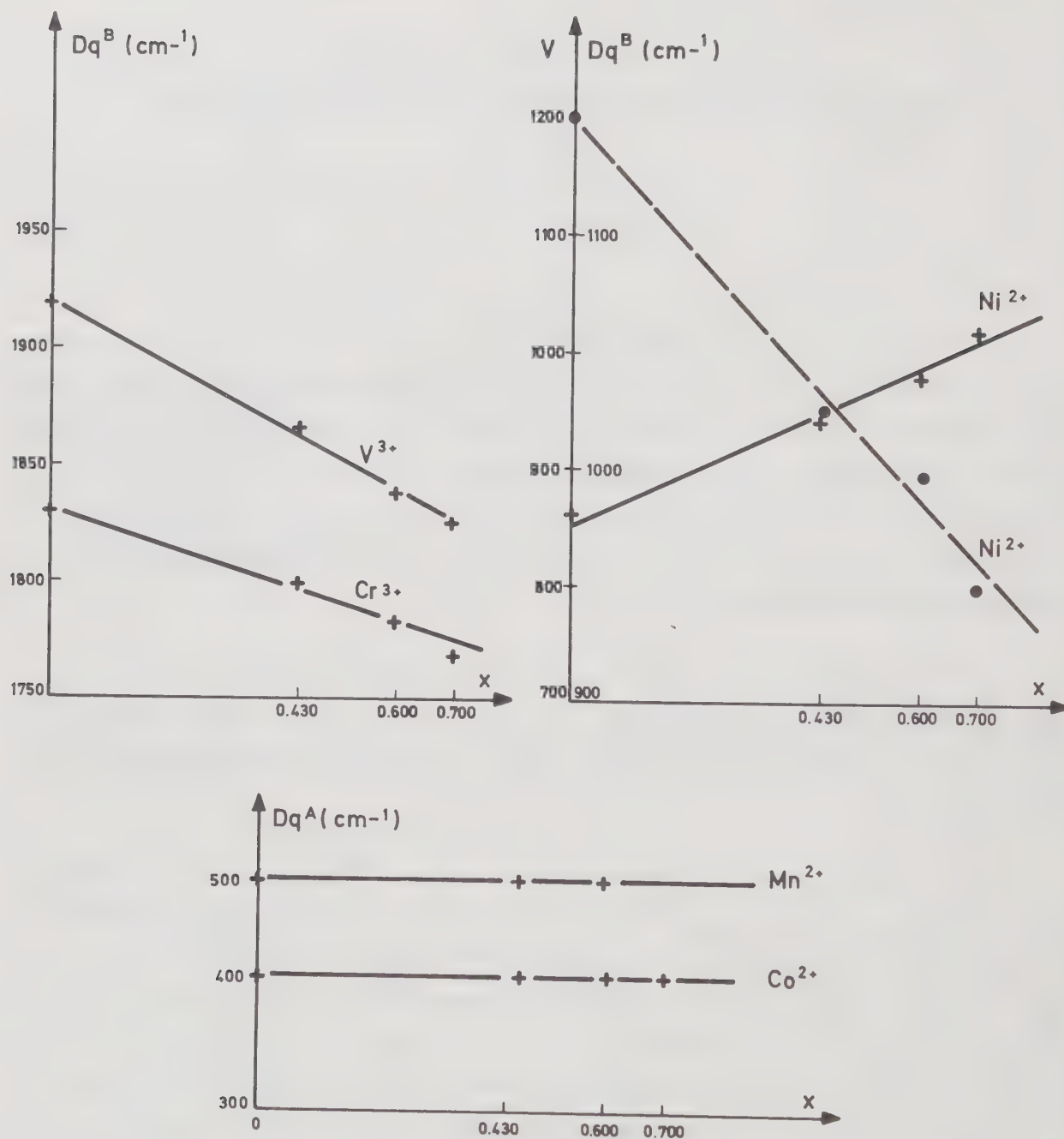


Fig.31 - Variation expérimentale des paramètres du champ cristallin (Dq et V) en fonction de la composition

IV.1 - Calcul des paramètres du champ cristallin en un site B dans l'hypothèse des charges ponctuelles / MAC CLURE, 1962 - MARGERIE, 1965 /.

L'énergie potentielle électrostatique créée en un point de coordonnées polaires (r, Θ, Φ) par une charge Ze localisée en un point (d, θ, φ) obéit à l'équation de Laplace $\Delta V = 0$, et peut se décomposer en harmoniques sphériques :

$$V_c = \sum_{i,l,m} B_l^m r_i^l Y_l^m(\Theta_i, \Phi_i) \quad (\text{IV.1})$$

avec

$$B_l^m = - \frac{4\pi}{2} \frac{e^2}{l+1} \sum_j \frac{Z_j}{d_j^{l+1}} Y_l^{*m}(\theta_j, \varphi_j) \quad (\text{IV.2})$$

Les indices i et j se rapportent respectivement aux électrons optiques de l'ion étudié et aux ions voisins. La sommation sur j doit s'étendre, en principe, à tous les ions du cristal, mais pour ce calcul nous nous limitons aux premiers voisins. Les coefficients B_l^m doivent satisfaire aux conditions imposées par la symétrie D_{3d} des sites B. L'axe Oz étant l'axe ternaire [III], B_l^m est nul si $m \neq 0$ modulo 3 et B_l^m est nul si l est impair (potentiel centrosymétrique). En outre, les éléments de matrice de $Y_l^m(\Theta_i, \Phi_i)$ pour les électrons d sont nuls si l est supérieur à 4.

Le potentiel électrostatique dans une symétrie D_{3d} s'écrit donc * :

* Le terme $l = 0$ n'a pas d'intérêt, il donne un déplacement de tout le spectre et peut être négligé.

$$\begin{aligned}
V_c = \sum_i B_0^0 Y_0^0 (\Theta_i, \phi_i) + B_2^0 r_i^2 Y_2^0 (\Theta_i, \phi_i) \\
+ B_4^0 r_i^4 Y_4^0 (\Theta_i, \phi_i) + B_4^3 r_i^4 \left[Y_4^{-3} (\Theta_i, \phi_i) - Y_4^{+3} (\Theta_i, \phi_i) \right]
\end{aligned}
\tag{IV.3}$$

Les constantes B_l^m s'expriment en fonction de Θ, ϕ et d .

$$\begin{aligned}
B_2^0 &= \sum_j \frac{Z_j e^2}{4 d_j^3} (3 \cos^2 \Theta_j - 1) \\
B_4^0 &= \sum_j \frac{Z e^2}{64 d_j^5} (35 \cos^4 \Theta_j - 30 \cos^2 \Theta_j + 3) \\
B_4^3 &= \sum_j \frac{70 Z e^2}{16 d_j^5} (\sin^3 \Theta_j \cos \Theta_j \cos 3 \phi_j)
\end{aligned}
\tag{IV.4}$$

Pour connaître l'action du potentiel perturbateur V_c sur les valeurs propres des fonctions d'onde d'un électron d^{1c} , il suffit de calculer les éléments de matrice à l'intérieur du niveau 2D en utilisant la méthode des "opérateurs équivalents" due à STEVENS (1952).

Cette méthode est rappelée en Annexe VII.A pour le calcul des paramètres D_q, v, v' en fonction des B_l^m / MAC CLURE, 1962 /.

Les résultats sont les suivants :

$$D_q = \left\{ \frac{3\sqrt{2}}{4} B_4^3 - \frac{70}{9} (B_4^0 + B_4^3/20\sqrt{2}) \right\} \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$$

$$v = \frac{6}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle + \frac{160}{63} \left[B_4^0 + B_4^3/20\sqrt{2} \right] \langle r^4 \rangle \quad (\text{IV.5})$$

$$v' = -\frac{2\sqrt{2}}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle + \frac{40\sqrt{2}}{63} (B_4^0 + B_4^3/20\sqrt{2}) \langle r^4 \rangle$$

En général, le calcul des paramètres du champ cristallin à partir des données cristallographiques n'est pas en accord avec l'expérience. L'écart provient, en partie, du choix des fonctions d'onde utilisées pour obtenir $\langle r^n \rangle$ et de la valeur de Z qui peut être affectée par des liaisons partiellement covalentes.

On peut éliminer ces grandeurs mal définies en considérant la variation relative de D_q , v , v' et $2D$ en fonction de la composition des aluminates de magnésium. En effet nous avons montré (Chapitre I) que la variation de la symétrie moyenne des sites B est continue. La comparaison de la variation expérimentale de D_q , v , v' et $2D$ en fonction de x avec la variation calculée à partir des paramètres moyens a et δ peut montrer s'il existe ou non une relation entre déformations locale et moyenne.

Le calcul des constantes B_1^m en fonction des coordonnées polaires des six ions oxygènes, est donné en Annexe VII.B.

Ces relations développées au premier ordre donnent :

$$(D_q)_{D_{3d}} \# (D_q)_{Oh} [1 + 20\delta]$$

$$\text{avec } (D_q)_{Oh} = \frac{1}{6} \frac{Ze^2}{(\frac{a}{4})^5} \langle r^4 \rangle$$

$$v \# \frac{1}{a^3} \frac{316 Ze^2}{3} \delta \left[\langle r^2 \rangle - \frac{9}{a^2} \langle r^4 \rangle \right] + \frac{15}{a^3} \frac{800}{3} Ze^2 \delta^2 \langle r^2 \rangle \quad (\text{IV.6})$$

$$v' \# - \frac{620}{a^3} \frac{Ze^2}{3} \delta \left[\langle r^2 \rangle + \frac{6.6}{a^2} \langle r^4 \rangle \right] + \frac{7}{a^3} \frac{446}{3} Ze^2 \delta^2 \langle r^2 \rangle$$

$$2D \# 8 \lambda^2 \frac{v}{(10 D_q)^2} \quad / \text{BALHAUSEN, 1962} /$$

Les variations relatives de D_q , v , v' et $2D$ par rapport à la composition de la matrice sont d'après les relations (IV.6)

$$\frac{1}{D_q} \frac{d D_q}{dx} \# - \frac{5}{a} \frac{da}{dx} + \frac{20}{1 + 20\delta} \frac{d\delta}{dx}$$

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dx} \# \frac{1}{v'} \frac{dv'}{dx} \# \frac{1}{2D} \frac{d(2D)}{dx} \# \frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dx} \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{avec } \left| \frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dx} \right| \gg \left| \frac{1}{a} \frac{da}{dx} \right|$$

Les variations calculées des paramètres du champ cristallin sont déduites facilement des variations relatives des paramètres cristallographiques a et δ .

$$\frac{1}{D_q} \frac{d D_q}{dx} \# - 0,04$$

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dx} \# \frac{1}{2D} \frac{d(2D)}{dx} \# - 0,7$$

Les valeurs obtenues sont imprécises, mais donnent un ordre de grandeur des variations calculées et permettent de caractériser le comportement des dopants

IV.2 - Interprétation des résultats

Les ions étudiés peuvent être classés en trois groupes :

A - Cr³⁺ et V³⁺

Pour ces ions localisés en site B, les variations expérimentales de D_q , $2D$ et v sont en accord convenable avec les variations calculées à partir des paramètres moyens.

On en déduit :

- qu'en moyenne, la répartition des déformations autour d'un ion Cr^{3+} ou V^{3+} est la même qu'autour d'un ion Al^{3+} .
- que la "prise de moyenne" des octaèdres d'oxygènes due à la répartition désordonnée des ions Al^{3+} et Mg^{2+} dans les six sites A (seconds voisins) est significative.

Les ions Cr^{3+} et V^{3+} provoquent peu de déformations locales supplémentaires en se substituant aux ions Al^{3+} et peuvent être considérés comme des "SONDES" correctes des déformations du réseau. Cette propriété peut être expliquée par le fait que les caractéristiques géométriques moyennes des sites B (rayon de la sphère inscrite $\simeq 0,63 \text{ \AA}$) sont du même ordre de grandeur que les rayons ioniques des impuretés Cr^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) et V^{3+} ($0,62 \text{ \AA}$).

B - Ni^{2+}

La variation expérimentale de D_q est de signe opposé à la variation théorique et ne peut plus être justifiée : l'ion Ni^{2+} est une mauvaise "sonde".

Le rayon ionique important ($0,72 \text{ \AA}$) et la valence inférieure du Ni^{2+} substituant l' Al^{3+} peuvent entraîner une modification locale de la symétrie et de l'environnement en lacunes.

De plus, le modèle classique des charges ponctuelles est en défaut, comme le laissent prévoir les valeurs trop importantes du coefficient n .

Toutefois, l'étude optique de l'ion Ni^{2+} a montré :

- que les sites B occupés par les ions Ni^{2+} restent approximativement centro-symétriques quelle que soit la composition (évolution importante des intensités des transitions avec la température),
- que la déformation axiale des sites B occupés par Ni^{2+} décroît progressivement du spinelle stoechiométrique jusqu'aux spinelles lacunaires.

C - Co²⁺ et Mn²⁺

Les paramètres D_q des ions localisés dans les sites A sont insensibles aux variations de la composition de la matrice : les distances cation-anion ne dépendent donc que de la nature du cation.

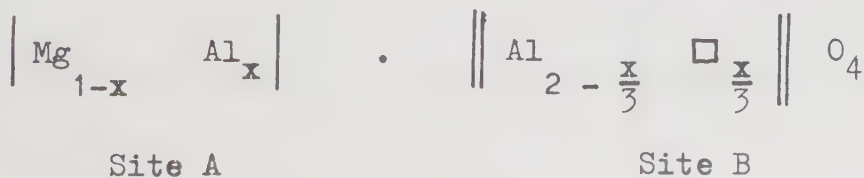
Ce résultat est compatible avec l'hypothèse initiale de l'individualité des sites A. Il n'est pas possible de savoir si les ions Co²⁺ (0,75 Å), Mn²⁺ (0,91 Å) et Cr³⁺ (0,64 Å) introduisent des déformations locales supplémentaires, déformations que l'on peut d'ailleurs prévoir isotropes. Un dopage avec des cations de faible rayon ionique ($< 0,50$ Å) se localisant en site A pourrait donner une justification de l'individualité des sites A.

CONCLUSION

L'étude des déformations moyenne et locale des sites cristallins de la structure spinelle a permis de préciser certaines de leurs propriétés structurales dans le cas des aluminates de magnésium.

Nous avons tout d'abord étudié en diffraction des rayons X les déformations moyennes des sites. Après avoir proposé une classification des contributions des cations et des anions dans le calcul des intensités des réflexions, nous avons montré que :

- les lacunes cationiques nécessaires à l'équilibre électrostatique du réseau sont en site octaédrique (B).
- la distribution des cations dans les sites A est "intermédiaire" dans les spinelles lacunaires de formule :



Enfin la décroissance continue de la constante du réseau et du paramètre de position de l'oxygène en fonction de la composition reflète une modification continue des caractéristiques géométriques moyennes des sites A et B.

L'étude des valeurs des paramètres moyens et de l'environnement des sites A et B, nous a suggéré que les groupements $[\text{Mg} - \text{O}_4]$ et $[\text{Al} - \text{O}_4]$ conservent leur individualité et que les distances locales $[\text{Al} - \text{O}_6]$ sont peu différentes des distances moyennes.

Le comportement des impuretés paramagnétiques (V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) dans les spinelles a dans certains cas, justifié ces considérations structurales.

L'interprétation "qualitative" par la théorie du champ cristallin des spectres optiques des spinelles dopés a permis :

- de localiser sans ambiguïté les dopants dans les sites interstitiels : les ions Co^{2+} et Mn^{2+} sont situés en sites A et les ions V^{3+} et Ni^{2+} en sites B ; les ions Cr^{3+} , localisés uniquement en sites B pour une matrice stoechiométrique, se répartissent entre les sites A et B dans les spinelles lacunaires.
- de préciser les paramètres expérimentaux caractéristiques du site étudié et de l'impureté.
- d'évaluer le degré de déformation axiale des sites B.
- de mettre en évidence l'importance des vibrations impaires anharmoniques du réseau pour les transitions dipolaires électriques en présence d'un site centro-symétrique (Site B).

De plus, la résonance électronique paramagnétique a montré, d'une part que la symétrie locale des sites A occupés par des ions Mn^{2+} n'est qu'approchée et que le désordre croît avec l'écart à la stoechiométrie, d'autre part que les sites B occupés par les ions Cr^{3+} ont une symétrie locale compatible avec le groupe d'espace.

L'interprétation "quantitative" de l'évolution des paramètres du champ cristallin avec la composition de la matrice a été possible dans l'approximation du modèle des charges ponctuelles. Dans ce cas, la comparaison des variations des paramètres calculés à partir des données cristallographiques, avec les variations expérimentales nous a permis de caractériser le comportement des dopants.

Les ions V^{3+} et Cr^{3+} sont des "sondes correctes" des déformations du réseau et la "prise de moyenne" des sites B est justifiée. Le comportement des ions Mn^{2+} et Co^{2+} est compatible avec l'individualité des sites A. Enfin l'ion Ni^{2+} ne rend pas compte des caractéristiques structurales du spinelle.

ANNEXES

- ANNEXE I -

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES ELEMENTS DE
TRANSITION (... $3d^n$) ET PRINCIPAUX SYMBOLES DE
LA THEORIE DES GROUPES APPLIQUEE AU CHAMP CRISTALLIN

TABLEAU I.A

Caractéristiques spectroscopiques des éléments (... $3d^n$)

Configu- ration	Eléments	Termes spectroscopiques	Terme fond.	* λ cm ⁻¹	B** cm ⁻¹	C** cm ⁻¹
d ¹	Ti ³⁺	2D	2D	154	695	2910
d ²	V ³⁺	3F, 3P, 1G, 1D, 1S	3F	104	862	3815
d ³	Cr ³⁺	4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P, 2D	4F	87	918	4133
d ⁴	Mn ³⁺	5D, 3H, 3G, 3F ₍₁₎ , 3D, 3F ₍₂₎ , 3P ₍₁₎ , 3P ₍₂₎				
d ⁵	Mn ²⁺	1I, 1G ₍₁₎ , 1D ₍₁₎ , 1G ₍₂₎ , 1D ₍₂₎ , 1S ₍₁₎ , 1S ₍₂₎ , 1F	6S	0	860	3850
d ⁶	Fe ²⁺	6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, ...				
d ⁷	Co ²⁺	5D, 3H, 3G, 3F, 3D, 3P, 1G, 1I ...	5D	-100	917	4040
d ⁸	Ni ²⁺	4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P, 2D	4F	-180	971	4497
d ⁹	Cu ²⁺	3F, 3P, 1G, 1D, 1S	3F	-355	1030	4850
		2D	2D	-852	1240	4820

* Couplage spin-orbite du terme fondamental / WINTER, 1965 /

** SUGANO-TANABE (1954)

TABLEAU II.A

Décomposition des termes spectroscopiques

Termes	L	Dégènes. 2L+1	Décomposition des termes en représentation irréductible du groupe cubique	Nombre de termes
S	0	1	$\Gamma_1(1)^*$ A_1	1
P	1	3	$\Gamma_4(3)$ T_1	1
D	2	5	$\Gamma_3(2) + \Gamma_5(3)$ $E + T_2$	2
F	3	7	$\Gamma_2(1) + \Gamma_4(3) + \Gamma_5(3)$ $A_2 + T_1 + T_2$	3
G	4	9	$\Gamma_1(1) + \Gamma_3(2) + \Gamma_4(3) + \Gamma_5(3)$ $A_1 + E + T_1 + T_2$	4
H	5	11	$\Gamma_3(2) + 2 \Gamma_4(3) + \Gamma_5(3)$ $E + 2 T_1 + T_2$	4

* Entre parenthèses dégénérescence des niveaux.

TABLEAU III.A

J	Décomposition de D_J en représentations spécifiques du groupe cubique double O^+
1/2	Γ_6
3/2	Γ_8
5/2	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
7/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
9/2	$\Gamma_6 + 2 \Gamma_8$
11/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2 \Gamma_8$

TABLEAU IV.A

Energie des niveaux des termes fondamentaux des éléments ($\dots d^n$)

$\Gamma_3(2)$			$\Gamma_5(3)$		
$\Gamma_5(3)$			$\Gamma_3(2)$		
$10 D_q$			$10 D_q$		
2_D	d^1	O_h	2_D	d^1	T_d
5_D	d^6	O_h	5_D	d^6	T_d
5_D	d^4	T_d	5_D	d^4	O_h
2_D	d^9	T_d	2_D	d^9	O_h
$\Gamma_2(1)$			$\Gamma_4(3)$		
$\Gamma_5(3)$			$\Gamma_5(3)$		
$10 D_q$			$8 D_q$		
$8 D_q$			$10 D_q$		
$\Gamma_4(3)$			$\Gamma_2(1)$		
3_F	d^2	O_h	3_F	d^2	T_d
4_F	d^3	T_d	4_F	d^3	O_h
4_F	d^7	O_h	4_F	d^7	T_d
3_F	d^8	T_d	3_F	d^8	O_h

 $\Gamma_1(1)$

6_S	d^5	O_h/T_d
1_S	d^{10}	O_h/T_d

TABLEAU V.A

Le Tableau V.A montre la correspondance entre les représentations irréductibles des trois sous-groupes O , O_h et T_d du groupe orthogonal $O_3 = R_3 \times C_2$ / ROUSSEAU, 1966 /.

L'opérateur dipole électrique ($\vec{r}_i$ ou D_{1u} du groupe O_3) se transforme comme Γ_4 du groupe O et Γ_5 du groupe T_d .

$O_3 = R_3 \times C_2$	O_h	O	T_d
	A_{1g}	Γ_1	Γ_1
	A_{1u}	Γ_1	Γ_2
	A_{2g}	Γ_2	Γ_2
	A_{2u}	Γ_2	Γ_1
	E_g	Γ_3	Γ_3
	E_u	Γ_3	Γ_3
$D_{1g} \text{ (D.M.)} \longrightarrow$	T_{1g}	Γ_4	Γ_4
$D_{1u} \text{ (D.E.)} \longrightarrow$	T_{1u}	<u>Γ_4</u>	<u>Γ_5</u>
	T_{2g}	Γ_5	Γ_5
	T_{2u}	Γ_5	Γ_4

TABLEAU VI.A

Energie de stabilisation des éléments $\dots 3d^n$ dans les octaèdres et tétraèdres/MAC CLURE, / 1957

Nbre d'électrons d	Ion	Terme fondamental de l'ion libre	Octaèdre		Tétraèdre			D_q^* cm^{-1} 0^h	D_q^* cm^{-1} T_d	Préfér. du site octaédrique en Kcal/mol
			Configuration en champ faible $(t_{2g})^p (e_{2g})^q$	Terme fondamental	Stabilisation 2/5p-3/5q	Configuration en champ faible $(e_{2g})^q (t_{2g})^p$	Terme fondamental	Stabilisation 3/5q-2/5p		
1	Ti ³⁺	² D	$(t_{2g})^1 (e_{2g})^0$	5	2/5	$(e_{2g})^1 (t_{2g})^0$	3	3/5	900	7,7
2	V ³⁺	³ F	$(t_{2g})^2 (e_{2g})^0$	4	4/5	$(e_{2g})^2 (t_{2g})^0$	2	6/5	840	<u>12,8</u>
3	V ²⁺ Cr ³⁺	⁴ F	$(t_{2g})^3 (e_{2g})^0$	2	6/5	$(e_{2g})^2 (t_{2g})^1$	4	4/5	520 780	31,5 <u>46,7</u>
4	Cr ²⁺ Mn ³⁺	⁵ D	$(t_{2g})^3 (e_{2g})^1$	3	3/5	$(e_{2g})^2 (t_{2g})^2$	5	2/5	620 930	17,0 25,3
5	Mn ²⁺ Fe ³⁺	⁶ S	$(t_{2g})^3 (e_{2g})^2$	1	0	$(e_{2g})^2 (t_{2g})^3$	1	0	540 620	0 0
6	Fe ²⁺ Co ³⁺	⁵ D	$(t_{2g})^4 (e_{2g})^2$	5	2/5	$(e_{2g})^3 (t_{2g})^3$	3	3/5	440	3,9 19
7	Co ²⁺	⁴ F	$(t_{2g})^5 (e_{2g})^2$	4	4/5	$(e_{2g})^4 (t_{2g})^3$	2	6/5	440	<u>2,1</u>
8	Ni ²⁺	³ F	$(t_{2g})^6 (e_{2g})^2$	2	6/5	$(e_{2g})^4 (t_{2g})^4$	4	4/5	380	<u>22,8</u>
9	Cu ²⁺	² D	$(t_{2g})^6 (e_{2g})^3$	3	3/5	$(e_{2g})^4 (t_{2g})^5$	5	2/5	580	15,6
10	Zn ²⁺	¹ S	$(t_{2g})^6 (e_{2g})^4$	1	0	$(e_{2g})^4 (t_{2g})^6$	1	0	0	0

* Valeurs expérimentales de D_q dans les hydrates des ions** Valeurs calculées de D_q suivant la relation $D_q \tau = \frac{4}{9} n O_h$

Eléments de la matrice d'énergie de la configuration d^7 en symétrie T_d
/ TANABE SUGANO, 1954 /

$\Gamma_5 ({}^2D_{(2)}, {}^2D_{(1)}, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$	$-12 D_q + 5C$	$-3\sqrt{3}B$ $-2Dq-6B+3C$	$-5\sqrt{3}B$ $3B$ $-2Dq+4B+3C$	$4B + 2C$ $-3\sqrt{3}B$ $-\sqrt{3}B$ $8Dq+6B+5C$	$2B$ $-3\sqrt{3}B$ $\sqrt{3}B$ $10B$ $8Dq-2B+3C$
$\Gamma_4 ({}^2P, {}^2F, {}^2G, {}^2H)$	$-12 Dq-6B+3C$	$-3B$ $-2Dq+3C$	$3B$ $-3B$ $-2Dq-6B+3C$	0 $3B$ $-3B$ $8Dq-6B+3C$	$-2\sqrt{3}B$ $3\sqrt{3}B$ $-\sqrt{3}B$ $2\sqrt{3}B$ $8Dq-2B+3C$
$\Gamma_3 ({}^2D_{(2)}, {}^2D_{(1)}, {}^2G, {}^2H)$	$-12Dq-6B+3B$	$-6\sqrt{2}B$ $2Dq+8B+6C$	$-3\sqrt{2}B$ $10B$ $-2Dq-B+3C$	0 $\sqrt{3}(2B+C)$ $2\sqrt{3}B$ $18Dq-8B+4C$	
$\Gamma_4 ({}^4P, {}^4F)$	$-2Dq-3B$	$6B$ $8Dq-12B$	$4\Gamma_2 ({}^4F) = -12Dq - 15B$ $4\Gamma_5 ({}^4F) = -2Dq - 15B$ $2\Gamma_1 ({}^2G) = -2Dq - 11B + 3C$ $2\Gamma_2 ({}^2F) = -2Dq + 9B + 3C$		

- ANNEXE II.B -

Détermination approximative de la constante de couplage
spin-orbite de Co^{2+}

La multiplicité du terme fondamental étant 4, la symétrie de l'état de spin est Γ_8 . Les niveaux Γ_4 et Γ_5 se décomposent alors en $\Gamma_8 \times (\Gamma_4 \text{ ou } \Gamma_5) = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2 \Gamma_8$. Les énergies de ces multiplets par rapport à l'énergie du niveau de départ (Γ_4 ou Γ_5) se calculent en fonction de la constante du couplage spin-orbite et sont, au premier ordre / ABRAGAM, 1951 / :

$$W (\Gamma_6 \text{ ou } \Gamma_7) = \frac{5}{2} |\lambda| \alpha$$

$$W (\Gamma_8) = |\lambda| \alpha$$

$$W (\Gamma_8) = W (\Gamma_7 \text{ ou } \Gamma_6) = -\frac{3}{2} |\lambda| \alpha$$

avec $\alpha = 1/2, -3/2, 1$ respectivement pour Γ_5 (^4F), Γ_4 (^4F) et Γ_4 (^4P).

La détermination de λ à partir de la position des bandes d'absorption est peu précise : la bande I peu intense et peu structurée ne donne qu'un résultat approché, la bande II, décom-

posée en 3 (figures 15 et 16) fournit directement $|\lambda| = 250 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, pour la bande III, le calcul au premier ordre n'est plus valable par suite de la proximité des niveaux 2G et la valeur de λ correspondante n'est pas significative.

Ainsi, pour l'ion Co^{2+} dans des sites tétraédriques la valeur trouvée $|\lambda| = 250 \text{ cm}^{-1}$ est plus élevée que celle de l'ion libre $|\lambda| = 180 \text{ cm}^{-1}$; cette anomalie rencontrée par de nombreux auteurs dans des cas voisins / NEWMAN (1959) - WEAKLIEM (1962) - PAPPALARDO (1961) - FERGUSON (1963) / pourrait être due à la présence de déformations locales perturbant la position des multiplets de $\Gamma_4 (^4F)$. Des expériences complémentaires par exemple de magnéto-optique pourraient confirmer si les structures observées sont réellement d'origine spin-orbite.

- ANNEXE III.A -

Eléments de matrice de la configuration $\dots 3d^5$ pour les quadruplets
et les sextuplets

$$\Gamma_4 ({}^4P, {}^4F, {}^4G) \quad \begin{cases} 10Dq - 25B + 6C & - 3\sqrt{2}B & C \\ - 3\sqrt{2}B & - 16B + 7C & - 3\sqrt{2}B \\ C & - 3\sqrt{2}B & 10Dq - 25B + 6C \end{cases}$$

$$\Gamma_5 ({}^4F, {}^4G, {}^4D) \quad \begin{cases} 10Dq - 17B + 6C & \sqrt{6}B & 4B + C \\ \sqrt{6}B & - 22B + 5C & - \sqrt{6}B \\ 4B + C & - \sqrt{6}B & 10Dq - 17B + 6C \end{cases}$$

$$\Gamma_3 ({}^4D, {}^4G) \quad \begin{cases} - 22B + 5C & - 2\sqrt{3}B \\ - 2\sqrt{3}B & - 21B + 5C \end{cases}$$

$$\Gamma_1 ({}^6S) = - 35B$$

$$\Gamma_1 ({}^4G) = - 25B + 5C$$

$$\Gamma_2 ({}^4F) = - 13B + 7C$$

ANNEXE III.B

Résonance électronique paramagnétique de Mn^{2+} dans les aluminates de magnésium

L'hamiltonien de spin de l'ion Mn^{2+} ($\dots 3d^5 - 6s_{5/2}$) situé dans une symétrie axiale s'écrit en utilisant les notations habituelles / BLEANEY, 1961 / :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta H S_z + \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \theta - 1) S_z^2 - 1/3 S(S+1) + \\ & \frac{1}{2} D \sin 2\theta \left[S_+ (S_z + \frac{1}{2}) + S_- (S_z - \frac{1}{2}) \right] + \frac{1}{4} D \\ & \sin^2 \theta (S_+^2 + S_-^2) + A S_z I_z + \frac{1}{2} A (S_+ I_- + S_- I_+) \\ & + \frac{1}{2} P (3 \cos^2 \theta - 1) \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - \gamma \beta_N H I_z . \end{aligned} \quad (1)$$

Les énergies des états $|M, m\rangle$ $|M, m \pm 1\rangle$ dues aux termes fins et hyperfins peuvent se calculer jusqu'au troisième ordre en perturbation. On déduit alors très facilement les relations nécessaires à la détermination des constantes de l'hamiltonien de spin / BLEANEY, 1961 - WALDNER, 1962, - NICULA, 1965 / :

- La séparation (en Gauss) des transitions hyperfines permises :

$$\Delta H_p (\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0) = - \left[A - \frac{15 A^3}{4 H_0^2} \right] + \frac{A^2}{2H} (2m + 1) \quad (2)$$

- La séparation des transitions hyperfines interdites :

$$\begin{aligned} \Delta H_i (\Delta M \pm 1, \Delta m = \pm 1) &= \frac{17 A^2}{2 H_0} + 2 \gamma \beta_N H_0 + \frac{4 A^3}{H^2} (2m + 1) \\ &- \left\{ P + \frac{A^2 D}{3} \times 34 \right\} (3 \cos^2 \theta - 1) (2m + 1) \end{aligned} \quad (3)$$

- Le déplacement de la transition $M_S = \pm 1/2$ en fonction de $2D$, θ , A / BLEANEY, 1961 / :

$$\Delta H = x (y \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \sin^2 \theta$$

$$x = \frac{D^2}{16 g \beta_H} \left\{ 4S(S+1) - 3 \right\} \quad y = 8(1 - \delta)$$

$$\text{où } \delta = \frac{A_m}{4 g \beta_H} \left\{ 4S(S+1) - 3 \right\}$$

Pour $S = 5/2$

$$H = \frac{2 D^2}{g \beta_H} \left[8 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \sin^4 \theta \right] - \frac{128 D^2 A_m}{(g \beta_H)^2} (\cos^2 \theta \sin^2 \theta) \quad (4)$$

- Le rapport des transitions interdites $M, m+1 \leftrightarrow M-1, m$ et $M, m \leftrightarrow M-1, m$ aux intensités des transitions permises $M, m \leftrightarrow M-1, m$:

$$\Delta I = \frac{I (\Delta m = \pm 1)}{I (\Delta m = 0)} = \left\{ \frac{3D \sin 2\theta}{4 g \beta_H} \right\}^2 \left\{ \frac{1 + S(S+1)}{3M(M-1)} \right\}^2 \left[I(I+1) - m^2 + m \right] \quad (5)$$

Détermination de $\langle D \rangle$ et $\langle P \rangle$ / WALDNER, 1962 /

1) A partir de la largeur des transitions permises $\Delta M = \pm 1$
 $\Delta m = 0$, et en considérant la valeur maximum de la relation (4)
on obtient une valeur supérieure de $\langle D \rangle$.

$$H_{\text{maximum}} = \frac{32}{7} \frac{\langle D^2 \rangle}{H}$$

Les largeurs moyennes étant respectivement de 10 G et
de 20 G pour les spinelles de composition $x = 0$ et $x = 0,600$, on
obtient en première approximation $\langle D \rangle \leq 85$ G pour $x = 0$ et
 $\langle D \rangle \leq 120$ G pour $x = 0,6$.

2) Le rapport des intensités des transitions hyperfines (5)
permet d'évaluer $\langle D \rangle$ en supposant une répartition statistique
des axes de déformation ($\langle \sin^2 2\theta \rangle \approx \frac{8}{15}$) :

I expérimental $\approx 8/100$ pour $x = 0$ on obtient $\langle D \rangle \approx 70$ G

I expérimental $\approx 20/100$ pour $x = 0,600$ on obtient $\langle D \rangle \approx 130$ G

3) La répartition angulaire de l'intensité des transitions
interdites donne également un ordre de grandeur de $\langle D \rangle$.

En considérant l'intensité des transitions permises
indépendantes de θ , et en négligeant les termes hyperfins, le cen-
tre de gravité de chaque raie se déplace de $\frac{16}{15} \frac{\langle D^2 \rangle}{H}$
($\langle 8 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \sin 4\theta \rangle \approx \frac{8}{15}$).

Au contraire, l'intensité des raies interdites varie
comme $\sin^2 2\theta$ et leurs déplacements n'est que $\frac{16}{7} \frac{\langle D^2 \rangle}{H}$
($\langle (8 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \sin 4\theta) \sin^2 2\theta \rangle \approx \frac{8}{7}$).

Donc la différence des centres des doublets interdits et des centres des doublets permis voisins est :

$$\Delta H_d \approx \frac{128}{105} \frac{\langle \bar{D}^2 \rangle}{H} \quad (6)$$

Comme ΔH_d expérimental est égal respectivement à 3 G et 7 G pour $x = 0$ et $x = 0,600$. On obtient :

$$\langle D \rangle (x = 0) \approx 85 \text{ G} \quad \text{et} \quad \langle D \rangle (x = 0,600) \approx 140 \text{ G}$$

A partir de l'équation (3) on peut obtenir la moyenne des différences des doublets interdits m et $m+1$ en supposant l'intensité variant comme $\sin^2 2\theta$ (5)

$$\overline{\Delta H_i (m) - \Delta H_i (m+1)} = \frac{4}{7} \left[\langle P \rangle - \frac{34}{3} \frac{A^2 \langle D \rangle}{H^2} - 8 \frac{A^3}{H^2} \right] \quad (7)$$

$$(\langle (3 \cos^2 \theta - 1) \sin^2 2\theta \rangle \approx \frac{2}{7}).$$

Les valeurs expérimentales de $\Delta H_i (m) - \Delta H_i (m+1)$ sont respectivement 0,3 G et 0,9 G pour les spinelles de composition $x = 0$ et $x = 0,600$. En supposant $\langle D \rangle \gg 0$ on obtient

$$\langle P \rangle \approx 0,2 \text{ G} (x = 0) \quad \text{et} \quad \langle P \rangle \approx 1,5 \text{ G} (x = 0,600).$$

Le tableau suivant permet de comparer les positions observées et calculées et en général l'accord est convenable.

Positions observées et calculées des transitions permises et interdites

Composition x	0 et 0,600		0			0,600		
	ΔH_p^{exp}	ΔH_p^{cal}	ΔH_i^{exp}	ΔH_i^{cal}	$\Delta H_i^{\text{cal}} *$	ΔH_i^{exp}	ΔH_i^{cal}	$\Delta H_i^{\text{cal}} *$
+ 5/2	82 G	82,25	19,50	19,65	20,00	21,00	19,65	21,80
+ 3/2	80	79,60	19,10	19,25	19,47	20,00	19,25	20,35
+ 1/2	78,5	79	18,60	18,85	18,85	18,20	18,85	18,85
- 1/2	76,5	77	18,10	18,45	18,23	16,70	18,45	17,35
- 3/2	75	74,75	17,70	18,05	17,60	15,80	18,05	15,85
- 5/2								

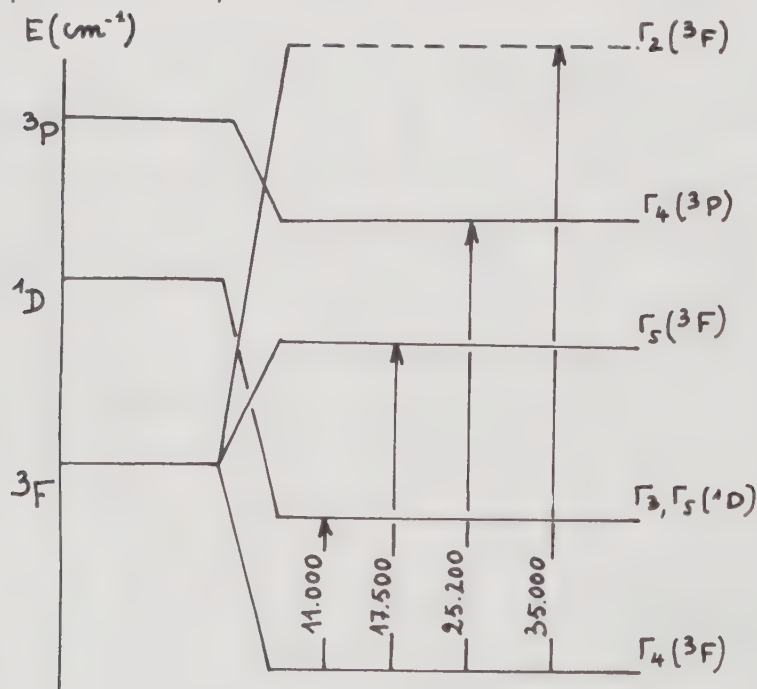
* $\eta_i^{\text{calculé}}$ est évalué en tenant compte de $\langle D \rangle$ et $\langle P \rangle$ et en leur donnant un signe positif.

- ANNEXE IV -

Calcul des paramètres du champ cristallin de l'ion V^{3+}
en symétrie octaédrique

Les deux électrons optiques de l'ion V^{3+} se couplent en donnant les termes 3F , 3P , 1D , 1G , 1S . En symétrie octaédrique le terme fondamental 3F se décompose en Γ_4 (niveau de base) Γ_5 et Γ_2 (Annexe I, Tableau IV.A).

La première transition intense ($17\,500\text{ cm}^{-1}$) correspond à $\Gamma_4(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$ de sorte que $\Gamma_4(^3F) \rightarrow \Gamma_2(^3F)$ se trouve vers $35\,000\text{ cm}^{-1}$. La bande à $25\,200\text{ cm}^{-1}$ correspond à la transition $\Gamma_4(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3P)$. (figure ci-jointe).



La matrice d'énergie pour les niveaux $\Gamma_4 (^3F)$ et $\Gamma_4 (^3P)$ de V^{3+} en symétrie O^h est :

$$\begin{Bmatrix} -6 D_q & 4 D_q \\ 4 D_q & 15 B \end{Bmatrix}$$

avec

$$E (\Gamma_5 (^3F)) = +2 D_q$$

et $E (\Gamma_2 (^3F)) = +12 D_q$

Les solutions de l'équation séculaire

$$\lambda_1 \text{ et } \lambda_2 = \frac{15 B - 6 D_q}{2} \pm \Delta$$

$$\Delta = \frac{1}{2} \left[225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 B D_q \right]^{1/2}$$

déterminent les positions des niveaux d'énergie par rapport à celle de l'ion libre 3F . A partir des données expérimentales nous avons calculé les paramètres D_q et B pour les quatre compositions de la matrice (Tableau III.6).

La détermination du paramètre C est possible à partir de la transition $\Gamma_4 (^3F) \rightarrow \Gamma_3$, $\Gamma_5 (^1D)$ à $11\,000 \text{ cm}^{-1}$ et d'après l'expression :

$$E (\Gamma_3 (^1D)) = \frac{1}{2} (17B + 4C + 4D_q) - \frac{1}{4} \left\{ (17B + 4C + 4D_q)^2 - \left(\frac{24}{7} D_q + 5B + 2C \right) \left(\frac{4}{7} D_q + 12B + 2C \right) + \left(\frac{40\sqrt{3}}{2} D_q \right)^2 \right\}^{1/2}$$

La valeur de C est de l'ordre de $2\,750 \text{ cm}^{-1}$ et le rapport $C/B \neq 4.4$.

Niveaux d'énergies de l'ion Ni^{2+} en symétrie octaédrique

Niveau	Energie en fonction D_q, B et C	$B \approx D_q$
$\Gamma_2 (^3F)$	0	0
$\Gamma_5 (^3F)$	$10 D_q$	$10 D_q$
$\Gamma_4 (^3F)$	$\frac{15B + 30 D_q}{2} - \frac{1}{2} \left\{ (9B - 10D_q)^2 + 144B^2 \right\}^{1/2}$	$14,55D_q + 1,93 B$
$\Gamma_4 (^3P)$	$\frac{15B + 30 D_q}{2} + \frac{1}{2} \left\{ (9B - 10D_q)^2 + 144B^2 \right\}^{1/2}$	$15,45D_q + 13,07 B$
$\Gamma_3 (^1D)$	$\frac{17B}{2} + 10D_q + 2C - \frac{1}{2} \left\{ (B + 20D_q)^2 + 48 B^2 \right\}^{1/2}$	$0,5 D_q + 6,95B + 2C$
$\Gamma_5 (^1D)$	$\frac{17B}{2} + 15D_q + 2C - \frac{1}{2} \left\{ (B + 10D_q)^2 + 48 B^2 \right\}^{1/2}$	$10,75D_q + 6,25B + 2C$
$\Gamma_1 (^1G)$	$17B + \frac{9C}{2} + 10D_q - \frac{1}{2} \left\{ (2B + 2C + 20D_q)^2 + 24 (2B + C)^2 \right\}^{1/2}$	$3,55 D_q + 22,3 B$

- ANNEXE VI -

Variation de l'intensité des transitions optiques d'un
ion situé dans un potentiel centrosymétrique en fonc-
tion de la température

Les transitions optiques des spinelles dopés au Ni^{2+} et Cr^{3+} croissent plus ou moins rapidement suivant le type de transition.

L'analyse des courbes $f_{\text{OS}} = f_{\text{O}}(T)$ obtenues entre 4°K et 950°K, suivant des relations déduites de différents modèles vibrationnels, a été possible par la mise au point d'un programme sur machine IBM 7090 / TOURNARIE* et BIBIAN, 1966 / qui permet de tester et de chiffrer l'accord entre l'expérience et la théorie.

Les différents modèles vibrationnels proposés sont les suivants :

1 - Approximation harmonique - Modèle à 1 phonon (EINSTEIN)
/ BALHAUSEN, 1962 /.

La probabilité de transition à partir du $n^{\text{ième}}$ niveau vibrationnel de l'état fondamental est proportionnelle à :

$$\left| (n | Q | n+1) \right|^2 e^{-n \frac{\theta}{T}} + \left| (n | Q | n-1) \right|^2 e^{-n \frac{\theta}{T}}$$

* Nous remercions M. TOURNARIE pour la mise au point du programme de calcul.

Q correspond à l'opérateur "potentiel dynamique" impair (symétrie Γ_u)

θ représente l'énergie de la vibration impaire ($\theta = \frac{h\nu}{k}$)

En sommant sur tous les niveaux vibrationnels de l'état fondamental et en normant on obtient :

$$f_{os} \# (0 | Q | 1)^2 = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n+1) e^{-\frac{n\theta}{T}} + \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\frac{n\theta}{T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \frac{\theta}{T}}}$$

Si $a = e^{-\theta/T}$

$$\sum_0^{\infty} a^n = \frac{1}{1-a} \quad \sum_0^{\infty} n a^n = \frac{a}{(1-a)^2}$$

D'où

$$f_{os} \# (0 | Q | 1)^2 \cdot \frac{1+a}{1-a} \# f_0 \coth \frac{\theta}{2T}$$

2 - Approximation anharmonique / ENGELMAN, 1960 - HOLMES et MAC CLURE, 1957 /

Le potentiel n'est plus parabolique. ENGELMAN a considéré un potentiel type PÖSCH-TELLER (1933) et a déduit une relation entre l'intensité de la transition et la température.

La loi de variation est approximativement de la forme :

$$f_T = f_0 (1 + \alpha e^{-\frac{\theta}{T}})$$

θ représente l'énergie des vibrations anharmoniques impaires.

La figure suivante permet de comparer les variations expérimentales des transitions $\Gamma_2 \longrightarrow \Gamma_4 (^3F)$ et $\Gamma_4 (^3P)$ de l'ion Ni^{2+} et $\Gamma_2 \longrightarrow \Gamma_4 (^4P)$ de l'ion Cr^{3+} dans un spinelle stoechiométrique, aux variations calculées d'après les deux modèles vibrationnels proposés.

En général l'accord le meilleur est obtenu avec la loi : $f_T = f_0 (1 + \alpha e^{-\theta/T})$. Ainsi dans ces conditions, le tableau suivant donne les paramètres f_0 , α et θ déterminés à partir des transitions principales du Ni^{2+} et du Cr^{3+} dans les quatre aluminates de magnésium.

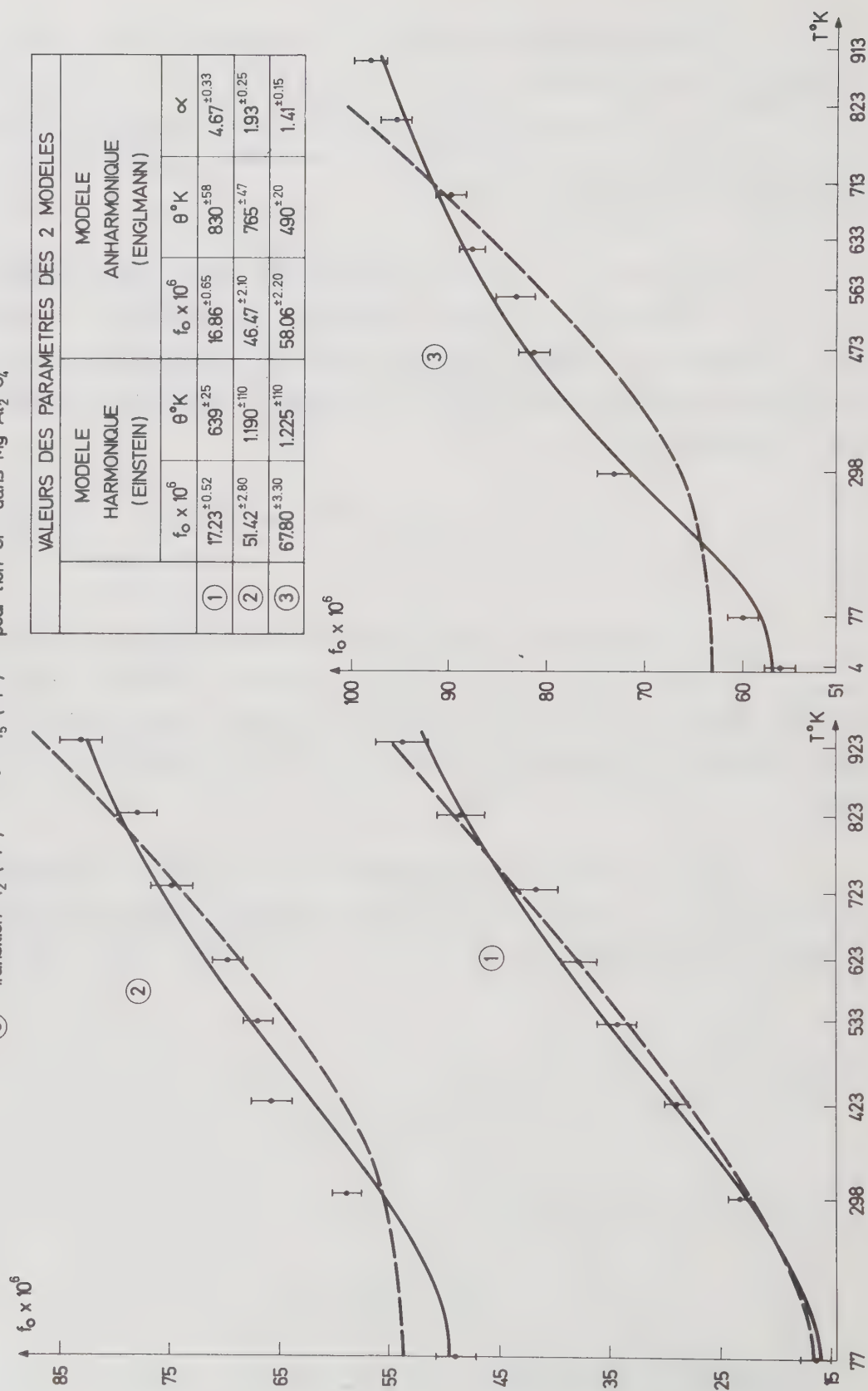
Pour l'ion Ni^{2+} : $\theta \approx 800^\circ K \approx 550 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond aux fréquences de vibration I.R. du groupement $[Al - O_6]$.

Le paramètre α croît avec l'énergie des transitions $E (\Gamma_4 (^3P) > \Gamma_4 (^3F) > \Gamma_5 (^3F))$. On peut en déduire que l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles des états excité et fondamental augmente avec l'énergie des transitions.

Pour l'ion Cr^{3+} $\theta \approx 500^\circ K \approx 350 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence de vibrations est affectée par les caractéristiques différentes des deux ions Ni^{2+} et Cr^{3+} .

EVOLUTION DES SPECTRES OPTIQUES AVEC LA TEMPERATURE

- ① Transition Γ_2 (3F) $\longrightarrow$ Γ_4 (3P) pour l'ion Ni^{2+} dans $Mg Al_2 O_4$
- ② Transition Γ_2 (3F) $\longrightarrow$ Γ_4 (3F) pour l'ion Ni^{2+} dans $Mg Al_2 O_4$
- ③ Transition Γ_2 (4F) $\longrightarrow$ Γ_5 (4F) pour l'ion Cr^{3+} dans $Mg Al_2 O_4$



VALEURS DES PARAMETRES DES 2 MODELES					
	MODELE HARMONIQUE (EINSTEIN)		MODELE ANHARMONIQUE (ENGLMANN)		
	$f_0 \times 10^6$	$\theta^\circ K$	$f_0 \times 10^6$	$\theta^\circ K$	α
①	$17.23^{+0.52}$	639^{+25}	$16.86^{+0.65}$	830^{+58}	$4.67^{+0.33}$
②	$51.42^{+2.80}$	1190^{+110}	$46.47^{+2.10}$	765^{+47}	$1.93^{+0.25}$
③	$67.80^{+3.30}$	1225^{+110}	$58.06^{+2.20}$	490^{+20}	$1.41^{+0.15}$

Paramètres θ , α et f_0 de l'équation $f_T = f_0 (1 + \alpha e^{-\theta/T})$

x	Transitions	$\alpha f_0 \times 10^6$ *	θ °K	α	Ions
0	$\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$	$38,05 \pm 0,7$	830 ± 40	$0,44 \pm 0,09$	Ni ²⁺
	$\Gamma_4(^3F)$	$46,47 \pm 2,10$	765 ± 47	$1,93 \pm 0,25$	
	$\Gamma_4(^3P)$	$16,86 \pm 0,65$	830 ± 58	$4,67 \pm 0,33$	
0,430	$\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$	$33,40 \pm 1,6$	808 ± 40	$0,82 \pm 0,20$	
	$\Gamma_4(^3F)$	$38,56 \pm 1,20$	834 ± 38	$2,67 \pm 0,24$	
	$\Gamma_4(^3P)$	$16,45 \pm 0,66$	827 ± 37	$3,95 \pm 0,33$	
0,600	$\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_5(^3F)$	$33,60 \pm 1,05$	800 ± 40	$1,52 \pm 0,13$	
	$\Gamma_4(^3F)$	$40,68 \pm 1,20$	758 ± 30	$3,03 \pm 0,26$	
	$\Gamma_4(^3P)$	$15,54 \pm 0,90$	787 ± 34	$5,60 \pm 0,40$	
0,700	$\Gamma_2(^3F) \rightarrow \Gamma_4(^3F)$	$36,64 \pm 1,85$	823 ± 38	$3,18 \pm 0,33$	
	$\Gamma_4(^3P)$	$14,31 \pm 0,73$	821 ± 39	$3,68 \pm 0,80$	
0	$\Gamma_2(^4F) \rightarrow \Gamma_5(^4F)$	$29,50 \pm 1,38$	507 ± 20	$2,66 \pm 0,10$	Cr ³⁺
	$\Gamma_4(^4F)$	$58,06 \pm 2,20$	490 ± 20	$1,40 \pm 0,10$	

* La force d'oscillateur est déterminée à une constante près.

- ANNEXE VII -

A. Calcul des paramètres D_q , v et v' pour un électron d dans un potentiel de symétrie D_{3d}

Le potentiel électrostatique de symétrie D_{3d} , exprimé dans un système d'axes où OZ est l'axe ternaire, s'écrit :

$$V_c = B_2^0 r^2 Y_2^0 + B_4^0 r^4 Y_4^0 + B_4^3 r^4 (Y_4^{-3} - Y_4^{+3}).$$

(Les constantes de normalisation des harmoniques sphériques sont groupées dans les coefficients B_1^m qui dépendent des coordonnées polaires des anions (relation IV.4)).

Les fonctions d'onde d'un électron d, dans le même système d'axes sont :

$$\begin{aligned} t_{2g} & \begin{cases} t_0 & Y_2^0 \\ t_+ & \sqrt{\frac{2}{3}} Y_2^{-2} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_2^{+1} \\ t_- & \sqrt{\frac{2}{3}} Y_2^{+2} - \sqrt{\frac{1}{3}} Y_2^{-1} \end{cases} \\ e_{2g} & \begin{cases} e_+ & \sqrt{\frac{1}{3}} Y_2^2 + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_2^{-1} \\ e_- & \sqrt{\frac{1}{3}} Y_2^{-2} - \sqrt{\frac{2}{3}} Y_2^1 \end{cases} \end{aligned}$$

D'après les méthodes des "opérateurs équivalents"
 HUTCHINS, 1966 /, la matrice d'énergie exprimée en fonction
 des R_1^m et $\langle r^n \rangle$ est :

	t_0	t_+	t_-	e_+	e_-
t_0	$-6 B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $+72 B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$				
t_+		$3 B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $-8 B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $-2\sqrt{2} B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$		$3\sqrt{2} B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $20\sqrt{2} B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$	
t_-			$3 B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $-8 B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $-2\sqrt{2} B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$		$3\sqrt{2} B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $20\sqrt{2} B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$
e_+		$3\sqrt{2} B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $20\sqrt{2} B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$		$-28 B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $+2\sqrt{2} B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$	
e_-			$3\sqrt{2} B_2^0 \cdot \alpha \langle r^2 \rangle$ $20\sqrt{2} B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$		$-28 B_4^0 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$ $+2\sqrt{2} B_4^3 \cdot \beta \langle r^4 \rangle$

1 - Calcul de D_q

$$10 D_q = E(e_{2g}) - E(t_{2g})$$

$$E(t_{2g}) = \frac{56 \beta B_4^0 - 4\sqrt{2} \beta B_4^3}{3} \langle r^4 \rangle$$

$$E(e_{2g}) = (-28\beta B_4^0 + 2\sqrt{2}\beta B_4^3) \langle r^4 \rangle$$

d'où on déduit

$$10 D_q = \frac{5}{3}\beta \left[2\sqrt{2} B_4^3 - 28 B_4^0 \right] \langle r^4 \rangle$$

$$D_q = \frac{\beta}{6} \left[\frac{27\sqrt{2}}{10} B_4^3 - 28 \left[B_4^0 + \frac{B_4^3}{20\sqrt{2}} \right] \right] \langle r^4 \rangle$$

Si $\beta = \frac{2}{63}$

$$D_q = \left\{ \frac{3\sqrt{2}}{4} B_4^3 - \frac{70}{9} \left(B_4^0 + \frac{B_4^3}{20\sqrt{2}} \right) \right\} \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle$$

2 - Calcul de v

$$v = E(t_0) - E(t_{\pm})$$

$$v = -9 B_2^0 \alpha \langle r^2 \rangle + 80 \beta B_4^0 \langle r^4 \rangle + 2\sqrt{2} \beta B_4^3 \langle r^4 \rangle$$

avec $\alpha = -\frac{2}{21}$

On a :

$$v = +\frac{6}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle + \frac{160}{63} \left(B_4^0 + \frac{B_4^3}{20} \right) \langle r^4 \rangle$$

3 - Calcul de v'

$$v' = 3\sqrt{2} B_2^0 \alpha \langle r^2 \rangle + \left(20\sqrt{2} B_4^0 \beta + B_4^3 \beta \right) \langle r^4 \rangle$$

D'où

$$v' = -\frac{2\sqrt{2}}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle + \frac{40\sqrt{2}}{63} \left(B_4^0 + \frac{B_4^3}{20\sqrt{2}} \right) \langle r^4 \rangle$$

Remarques

Dans une symétrie cubique

$$72 B_4^0 = -8 B_4^0 - 2\sqrt{2} B_4^3$$

$$\text{soit } \underline{20\sqrt{2} B_4^0 + B_4^3 = 0}$$

Les niveaux d'énergie sont donnés par la matrice suivante / MAC CLURE, 1962 / :

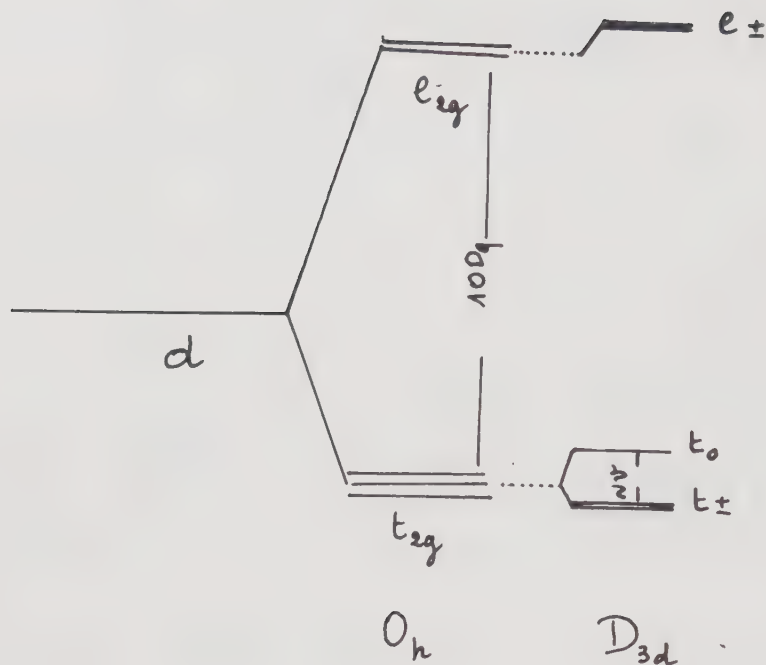
$$E(\Gamma_1(t_{2g})) = \frac{2}{3} v - 4 D_q$$

$$\begin{array}{l} E(t) \\ E(e) \end{array} \left| \begin{array}{cc} -\frac{1}{3} v - 4 D_q & v' \\ v' & 6 D_q \end{array} \right|$$

D'où

$$E(e_{2g}) = 6 D_q + \frac{(e|v'|t)^2}{10 D_q}$$

$$E(t_{2g}) = -\frac{1}{3} v - 4 D_q - \frac{(e|v'|t)^2}{10 D_q}$$



B. Calcul des constantes B_1^m pour un site B en fonction de a et δ

Les coordonnées polaires des six premiers voisins oxygènes par rapport à l'axe ternaire du site B considéré sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} d = \frac{a}{4} (1 - 8\delta + 48\delta^2)^{1/2} \approx \frac{a}{4} (1 - 4\delta) \\ \cos \theta \approx \sqrt{\frac{1}{3}} (1 + 8\delta) \quad \text{et} \quad \sin \theta \approx \sqrt{\frac{2}{3}} (1 - 4\delta) \\ \varphi = 0, \frac{2\pi}{3} \text{ et } \frac{4\pi}{3} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d \approx \frac{a}{4} (1 - 4\delta) \\ \cos \theta \approx -\sqrt{\frac{1}{3}} (1 + 8\delta) \quad \text{et} \quad \sin \theta = \sqrt{\frac{2}{3}} (1 - 4\delta) \\ \varphi = \frac{\pi}{3}, \pi, \frac{5\pi}{3} \end{array} \right.$$

Les coefficients B_2^0 , B_4^0 , et B_4^3 s'écrivent :

$$B_2^0 = \sum_j \frac{z e^2}{d_j^3} (3 \cos^2 \theta_j - 1)$$

$$B_4^0 = \sum_j \frac{z e^2}{64 d_j^5} (35 \cos^4 \theta_j - 30 \cos^2 \theta_j + 3)$$

$$B_4^3 = \sum_j \frac{70 z e^2}{16 d_j^5} (\sin^3 \theta_j \cos \theta_j \cos 3\varphi_j)$$

En sommant sur les six premiers voisins oxygènes les coefficients B_l^m deviennent :

$$B_2^0 = \frac{1536}{a^3} z e^2 \delta + A \delta^2$$

$$B_4^0 = \frac{96}{a^5} z e^2 \left[-\frac{28}{9} - \frac{880\delta}{9} + A' \delta^2 \right]$$

$$B_4^3 = \frac{17\,920 \sqrt{2}}{3 a^5} z e^2 \left[1 + 16 \delta + A'' \delta^2 \right]$$

Les termes du second ordre étant pratiquement négligeables on déduit les relations entre D_q , v , v' et a, δ données dans le texte (Chapitre IV, Relation IV.6).

BIBLIOGRAPHIE

- ABRAGAM A. et PRYCE M.H.L.
Proced. Roy. Soc. (London) A 205, 1951, p. 135

- ARLETT R.H.
Journ. of Am. Cer. Soc. 45, 11, 1962, p. 523

- ATSARKIN V.A.
Soviet Phys. Jept. 16, 1963, p. 593

- BACON G.E.
Acta Cryst. 5, 1952, p. 684

- BALHAUSEN C.J. et al.
Am. Rev. Phys. Chem. 7, 1956, p. 107

- BALHAUSEN C.J.
Intr. Lig. Field Theory. Mac Graw Hill B.C., 1962

- BARTH T.E. et POSNJAK E.
Z. Kristall. A 82, 1932, p. 325

- BERGE P. et al.
J. de Phys. T 26, 1965, 339

- BERGER S.B.
J. of Appl. Physics 36, 3, 1963, 1048

- BERTAUT F.
Compte-Rendus 230, 1950, p. 213

- BETHE H.
Ann. Phys. 3, 1929, p. 133

- BIBIAN F. et TOURNARIE M.
Rapport S.P.S.R.M. n° 31, 1966

- BLEANEY B. et RUBINS R.S.
Proc. Phys. Soc. 77, 1961, p. 103

- BRUN E. et al.
Helv. Phys. Act. 23, 1960, p. 966

- DELORME C.
Bull. Soc. Franc. Miner. 1958, n° 4-6, p. 79

- DEUTSCHBEIN O.
Ann. Phys. 14, 1932, 712

- DRIFFORD M.
C.R. 265, 1965, p. 2205

- DRIFFORD M. et RIGNY P.
C.R. 263 B, 1966, p. 180

- DRIFFORD M. et CHARPIN P.
Compte Rendus 264 B, 1967, p. 64

- DUNITZ J.D. et ORGEL L.E
J. of Phys. Chem. Sol. 3, 1957, p. 20 et 318

- ENGLMANN R.
Mol. Physics 3, 1960, p. 23

- FERGUSON J.
J. Chem. Phys. 39, 1, 1963, 11

- FIGGIS B.N.
Introd. to Ligand Fields, Inters. Publishers London 1966

- FORD R.A. et HILL O.F.
Spect. Acta, 16, 1960, 1318

- GRIFFITH J.S.
The Theory of Trans. Metal ions . Camb Univ. Press, 1961

- HAGG G. et SODERHOLM G.
Z. Phys. Chem. B 29, 1935, p. 88

- HALFNER S. et LAVES F.
Zeit. Krist. 115, 1961, 321

- HOLMES O.G. et MAC CLURE D.S.
J. of Chem. Phys. 26, 6, 1957, 1686

- HUBERT M.
Thèse Paris, 1958

- HUTCHINS C.
Solid State Physics T.16. Acad. Press New York, 1966
- JAGODZINSKI H. et SAALFELD H.
Z. Krist. 109, 1957, p. 87
- JAGODZINSKI H. et SAALFELD H.
Z. Krist. 110, 3, 1958, p. 197
- KING E.G.
J. Phys. Chem. 1953, 59, 218
- LEJUS A.M.
Thèse Paris, 1964
- LOTGERING F.K.
Thèse Université d'Utrecht, 1956
- LOW W.
Phys. Rev. 109, 1958, p. 247 et 256
- LOW W.
Solid. State Physics T. 2 S. Acad. Press New York, 1960
- MAC-CLURE D.S.
Jour. Phys. Chem. Solids, 3, 1957, p. 311
- MAC-CLURE D.S.
J. of Chem. Phys. 36, 10, 1962, p. 2758
- MACHATSCHKI F.
Z. Krist. 80, 1931, p. 416

- MAC FARLANE R.M.
J. of Chem. Phys. 39, 11, 1963, 3118
- MAC FARLANE R.M.
J. of Chem. Phys. 40, 2, 1964, 373
- MARGERIE J.
J. de Phys. 26, 1965, p. 268
- NELSON J.B. et RILEY D.P.
Proc. Phys. Soc. A 57, 1945, p. 160
- NEÜHAUSS A. et RICHARTZ W.
Angew. Chem. 70, 1958, p. 430
- NEWMAN R. et CHRENKO R.M.
Phys. Rev. 115, 1959, 1147
- NICULA A. et al.
Rev. Roum. Phys. Tome 10, 1965, p. 229-237
- ORGEL L.E.
J. Chem. Phys. 23, 1955, p. 1004
- 1 - PAPPALARDO R. et al.
J. Chem. Phys. 35, 4, 1961, p. 1460
- 2 - PAPPALARDO R. et al.
J. Chem. Phys. 35, 6, 1961, p. 2041
- PELLETIER ALLARD N.
C.R. 260, 1965, p. 2170

- PÖSCHL G. et TELLER E.
Z. Phys. 83, 1933, p. 143
- PRYCE M.H.L. et RUNCIMAN W.A.
Disc. Far. Soc. 26, 1958, p. 34
- RACAH G.
Phys. Rev. 62, 1943, p. 438
- RIMMER D.E. et JOHNSTON D.F.
Proc. Phys. Soc. 89, 4, 1966, 506
- ROMEIJN F.C.
Philip. Res. Rep. 8, 1953, 304
- ROUSSEAU M.
Thèse 3ème Cycle Spectroscopie, Paris 1966
- ROY R. et OSBORN E.F.
Am. J. Sci. 251 (5), 1953, p. 337
- SCHMITZ-DUMONT et al.
Ber. Brunsengen 69, 1, 1965, 76
- SCHRADER A.
Z. Anorg. Chem. 293, 1957, p. 109
- SKINHA K.P. et al.
J. of Phys. Chem. 61, 1957, p. 758
- STAHL-BRADA R. et LOW W.
Phys. Rev. 116, 1959, p. 561

- STEVENS K.W.H.
Proc. Phys. Soc. A 65, 1952, 209
- STOLL E. et al.
Journ. de Phys. 25, 1964, p. 447
- SUGANO S. et TANABE Y.
J. of Phys. Soc. of Japan 9, 5, 1954, p. 753 et 766
- SUGANO S.
Prog. of Theo. Phys. Supp. 14, 1960, p. 66
- VAN VLECK J.H.
Phys. Rev. 41, 1932, p. 208
- WALDNER F.
Helv. Phys. Acta 35, 1962, p. 756
- WEAKLIEM H.A.
J. Chem. Phys. 36, 8, 1962, p. 2117
- WILLIAMS F.E. et HEBB M.H.
Phys. Rev. 84, 1951, p. 1181
- WINTER J.M.
J. de Phys. 26, 1965, p. 41 et 44

Manuscrit reçu le 3 août 1967

DEUXIEME THESE

"Propositions données par la Faculté"

Vu et approuvé :

Orsay, le 22 Mai 1967,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BERGERARD

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Publications littéraires et scientifiques

TYPO - OFFSET

05 - GAP - Téléphone 14-23/14-24

Dépot légal : n° 29 - 1968

